

Rec'd PCT/PTO 22 FEB 2005

PCT/JPG3/10258

10/525327

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

12.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 8月27日

出願番号  
Application Number: 特願2002-246601  
[ST. 10/C]: [JP2002-246601]

出願人  
Applicant(s): キヤノン株式会社

REC'D 26 SEP 2003

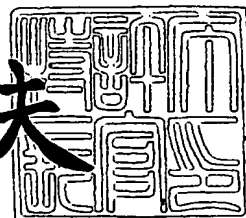
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3075051

【書類名】 特許願

【整理番号】 4690022

【提出日】 平成14年 8月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明の名称】 スピロ化合物及びそれを用いた有機発光素子

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 鈴木 幸一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 齊藤 章人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 山田 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 平岡 美津穂

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 根岸 千花

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

**【氏名】** 妹尾 章弘

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007

**【氏名又は名称】** キヤノン株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100096828

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 渡辺 敬介

**【電話番号】** 03-3501-2138

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100059410

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 豊田 善雄

**【電話番号】** 03-3501-2138

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100110870

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 山口 芳広

**【電話番号】** 03-3501-2138

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 004938

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

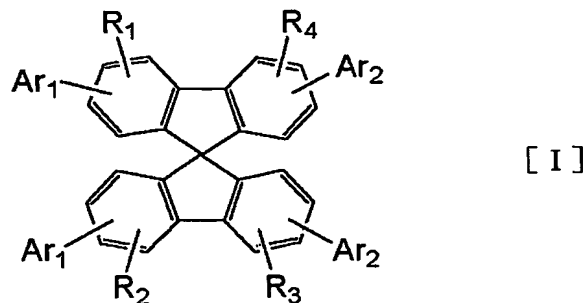
【発明の名称】 スピロ化合物及びそれを用いた有機発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 [I] で示されることを特徴とするスピロ化合物

。

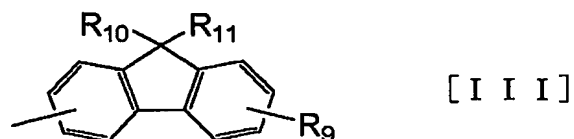
【化 1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、同じであっても異なってもよい。 $Ar_1$ および $Ar_2$ は、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

【請求項 2】  $Ar_1$ 、 $Ar_2$ のうち少なくとも一つが、下記一般式 [III] ~ [IX] のいずれかで示される縮合多環芳香族基であることを特徴とする請求項 1 に記載のスピロ化合物。

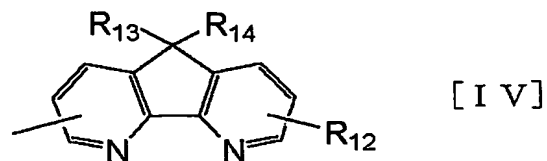
【化 2】



(式中、 $R_9$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。 $R_{10}$ および $R_{11}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラ

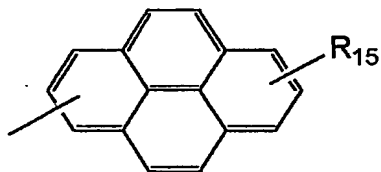
ルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

## 【化3】

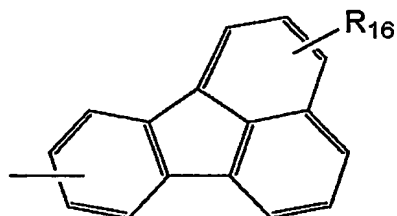


(式中、 $R_{12}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。 $R_{13}$ および $R_{14}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

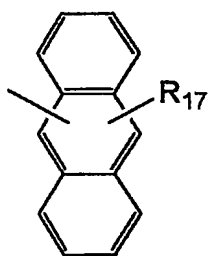
【化 4】



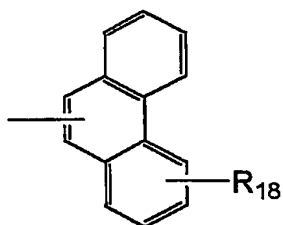
[V]



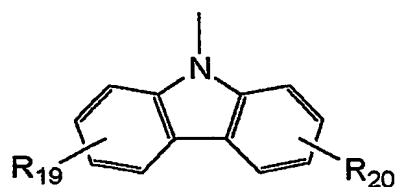
[VI]



[VII]



[VIII]

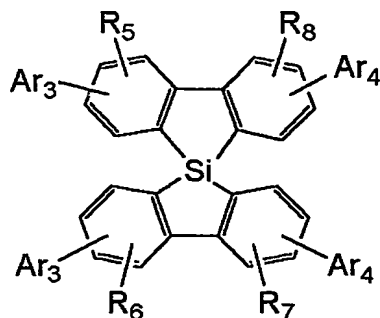


[IX]

(式中、 $R_{15} \sim R_{20}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。)

【請求項 3】 下記一般式 [I I] で示されることを特徴とするスピロ化合物。

【化5】

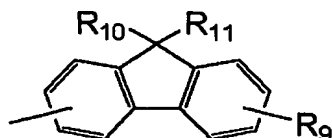


[ I I ]

(式中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は、同じであっても異なってもよい。Ar<sub>3</sub>およびAr<sub>4</sub>は、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

【請求項4】 Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>のうち少なくとも一つが、下記一般式 [ I I I ] ~ [ I X ] のいずれかで示される縮合多環芳香族基であることを特徴とする請求項3に記載のスピロ化合物。

【化6】

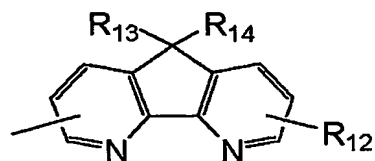


[ I I I ]

(式中、R<sub>9</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。R<sub>10</sub>およびR<sub>11</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)



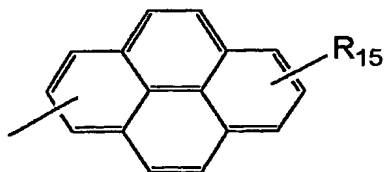
【化 7】



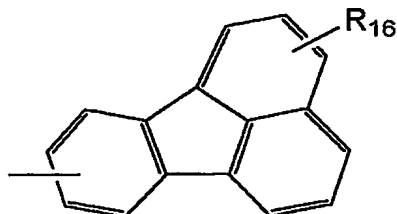
[IV]

(式中、 $R_{12}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。 $R_{13}$ および $R_{14}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

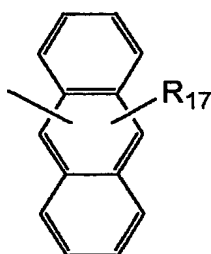
【化 8】



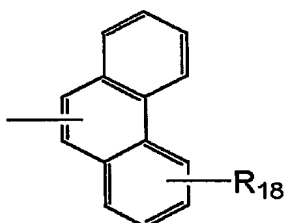
[V]



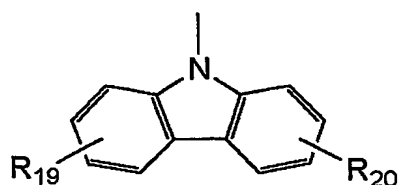
[VI]



[VII]



[VIII]



[IX]

(式中、 $R_{15} \sim R_{20}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。)

【請求項 5】 陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が請求項 1 または 2 に記載のス

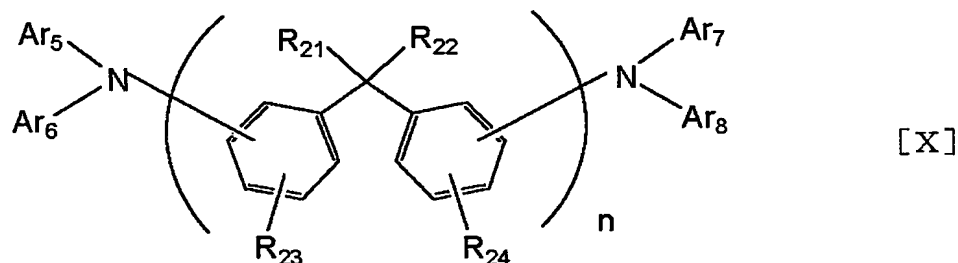
ピロ化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 6】 陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が請求項 3 または 4 に記載のスピロ化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 7】 前記有機化合物を含む層のうち少なくとも電子輸送層または発光層が、前記スピロ化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 8】 前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記スピロ化合物の少なくとも一種と、下記一般式 [X] で示されるフルオレン化合物を含有することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の有機発光素子。

【化 9】

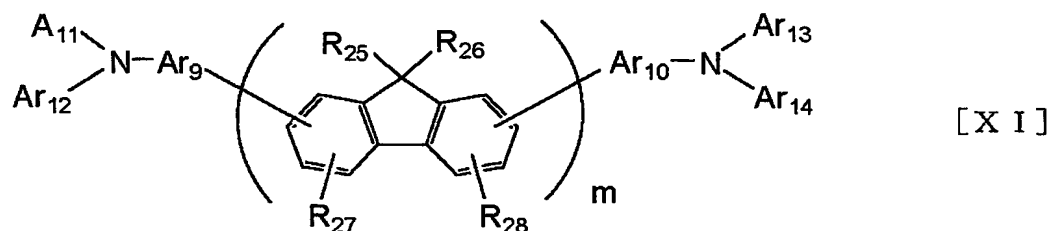


(式中、 $R_{21}$ および $R_{22}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン基に結合する $R_{21}$ 同士、 $R_{22}$ 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する $R_{21}$ および $R_{22}$ は、同じであっても異なってもよい。 $R_{23}$ および $R_{24}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン基に結合する $R_{23}$ 同士、 $R_{24}$ 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する $R_{23}$ および $R_{24}$ は、同じであっても異なってもよい。 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ および $Ar_8$ は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環

基を表わし、同じであっても異なってもよい。Ar<sub>5</sub>およびAr<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>およびAr<sub>8</sub>は、互いに結合し環を形成してもよい。nは、1乃至10の整数を表す。)

【請求項9】 前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記スピロ化合物の少なくとも一種と、下記一般式[XI]で示されるフルオレン化合物を含有することを特徴とする請求項5または6に記載の有機発光素子。

【化10】



(式中、R<sub>25</sub>およびR<sub>26</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン基に結合するR<sub>25</sub>同士、R<sub>26</sub>同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合するR<sub>25</sub>およびR<sub>26</sub>は、同じであっても異なってもよい。R<sub>27</sub>およびR<sub>28</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン基に結合するR<sub>27</sub>同士、R<sub>28</sub>同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合するR<sub>27</sub>およびR<sub>28</sub>は、同じであっても異なってもよい。Ar<sub>9</sub>およびAr<sub>10</sub>は、2価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表し、同じであっても異なってもよい。Ar<sub>11</sub>、Ar<sub>12</sub>、Ar<sub>13</sub>およびAr<sub>14</sub>は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。Ar<sub>11</sub>およびAr<sub>12</sub>、Ar<sub>13</sub>およびAr<sub>14</sub>は、互いに結合し環を形成してもよい。mは、1乃至10の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、新規な有機化合物およびそれを用いた有機発光素子に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物または燐光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、各電極から電子およびホール（正孔）を注入することにより、蛍光性化合物または燐光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

**【0003】**

1987年コダック社の研究（Appl. Phys. Lett. 51, 913（1987））では、陽極にITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用い、ホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型2層構成の素子で、10V程度の印加電圧において1000cd/m<sup>2</sup>程度の発光が報告されている。関連の特許としては、米国特許4,539,507号、米国特許4,720,432号、米国特許4,885,211号等が挙げられる。

**【0004】**

また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。例えば、米国特許5,151,629号、米国特許5,409,783号、米国特許5,382,477号、特開平2-247278号公報、特開平3-255190号公報、特開平5-202356号公報、特開平9-202878号公報、特開平9-227576号公報等に記載されている。

**【0005】**

近年、燐光性化合物を発光材料として用い、三重項状態のエネルギーをEL発光に用いる検討が多くなされている。プリンストン大学のグループにより、イリジウム錯体を発光材料として用いた有機発光素子が、高い発光効率を示すことが報告されている（Nature, 395, 151（1998））。

**【0006】**

さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ (Nature, 347, 539 (1990)) により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン (PPV) を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。

#### 【0007】

共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、米国特許 5, 247, 190 号、米国特許 5, 514, 878 号、米国特許 5, 672, 678 号、特開平 4-145192 号公報、特開平 5-247460 号公報等が挙げられる。

#### 【0008】

このように有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。

#### 【0009】

しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気などによる劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合の色純度の良い青、緑、赤の発光が必要となるが、これらの問題に関してもまだ十分でない。

#### 【0010】

一方、スピロ化合物が特異な立体構造を有し、その特異的な材料物性から有機機能性材料として注目されている (J. Am. Chem. Soc., 110 巻, 5687 頁, 1988 年)。スピロ化合物を有機発光素子に用いた例として、特開平 7-278537 号公報などが挙げられるが、発光材料や電子輸送材料として用いた際の特性は十分なものではない。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、新規なスピロ化合物を提供することにある。

## 【0012】

また本発明の目的は、特定なスピロ化合物を用い、極めて高効率で高輝度な光出力を有する有機発光素子を提供することにある。

## 【0013】

また、極めて耐久性のある有機発光素子を提供することにある。さらには製造が容易でかつ比較的安価に作成可能な有機発光素子を提供する事にある。

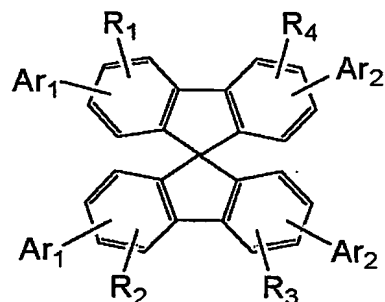
## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

即ち、本発明のスピロ化合物は、下記一般式 [I] または [II] で示されることを特徴とする。

## 【0015】

## 【化11】



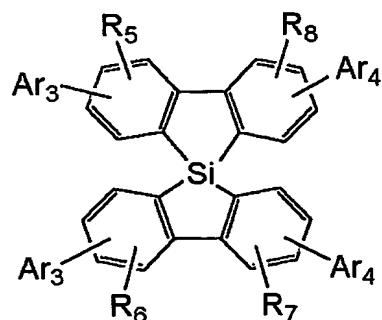
[I]

## 【0016】

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、同じであっても異なってもよい。Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>は、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

## 【0017】

## 【化 12】



[ 11 ]

## 【0018】

(式中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は、同じであっても異なってもよい。Ar<sub>3</sub>およびAr<sub>4</sub>は、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

## 【0019】

また、本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が前記スピロ化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0021】

まず、本発明のスピロ化合物について説明する。

## 【0022】

本発明のスピロ化合物は、上記一般式 [I] または [II] で示される。

## 【0023】

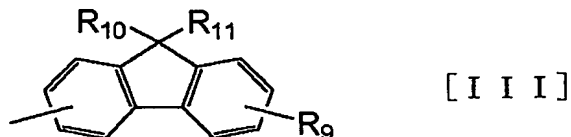
ここで、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>のうち少なくとも一つまたはAr<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>のうち少なくとも一つが、下記一般式 [III] ~ [IX] のいずれかで示される縮合多環芳



香族基であることが好ましい。

【0024】

【化13】

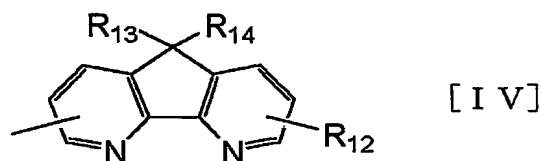


【0025】

(式中、R<sub>9</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。R<sub>10</sub>およびR<sub>11</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

【0026】

【化14】

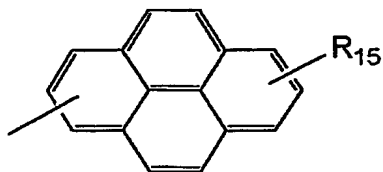


【0027】

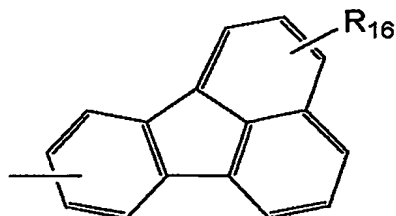
(式中、R<sub>12</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

【0028】

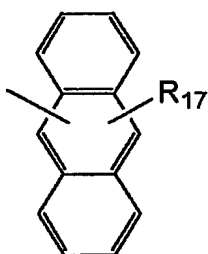
## 【化 15】



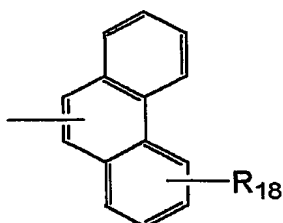
[V]



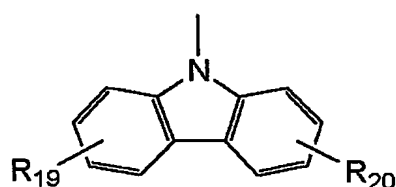
[VI]



[VII]



[VIII]



[IX]

## 【0029】

(式中、 $R_{15} \sim R_{20}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。)

## 【0030】

上記一般式 [I] ~ [IX] における置換基の具体例を以下に示す。

## 【0031】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*er*o*-ブチル基、オクチル基などが挙げられる。

## 【0032】

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

## 【0033】

アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

## 【0034】

複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ターチエニル基などが挙げられる。

## 【0035】

置換アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジアニソリルアミノ基などが挙げられる。

## 【0036】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

## 【0037】

縮合多環芳香族基としては、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基などが挙げられる。

## 【0038】

縮合多環複素環基としては、カルバゾリル基、ジアザフルオレニル基、アクリジニル基などが挙げられる。

## 【0039】

上記置換基が有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基などのアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基などの

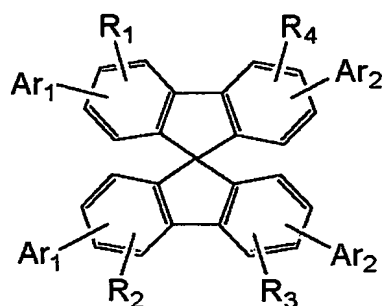
複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジアニソリルアミノ基などのアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基などのアルコキシ基、シアノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子などが挙げられる。

【0040】

次に、本発明のスピロ化合物の代表例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0041】

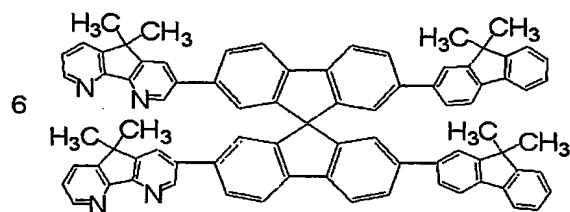
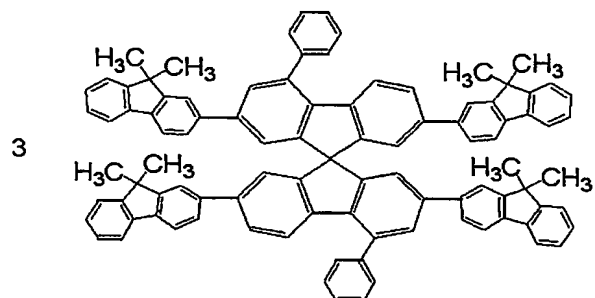
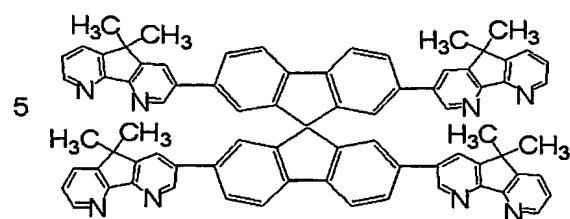
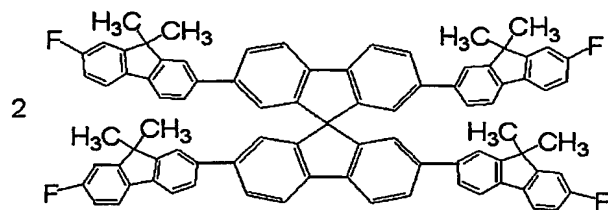
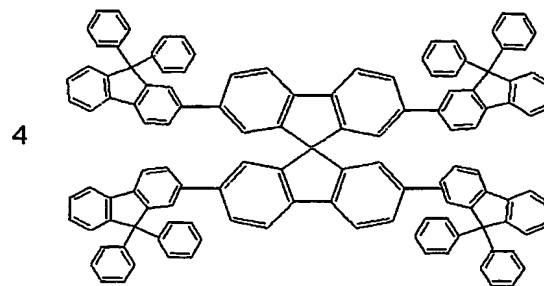
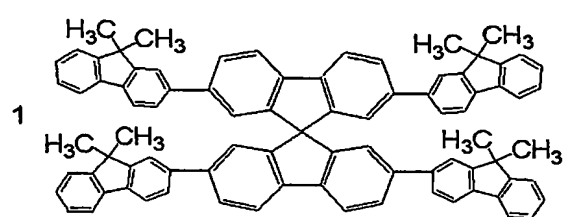
【化16】



[1]

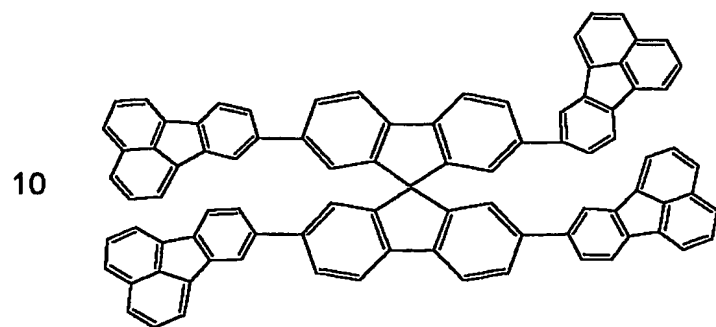
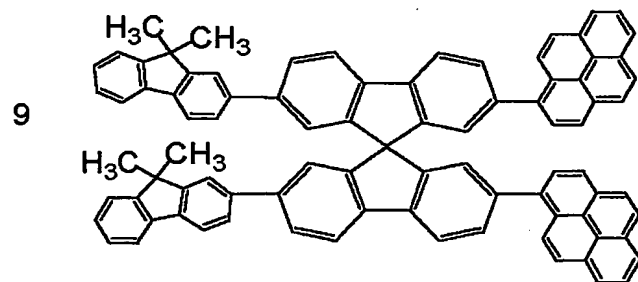
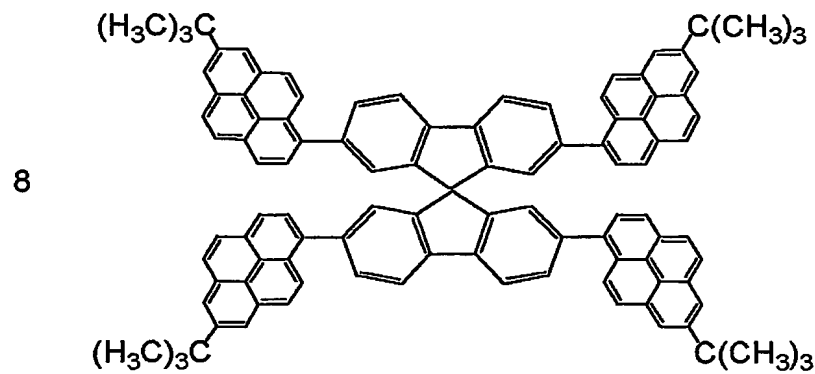
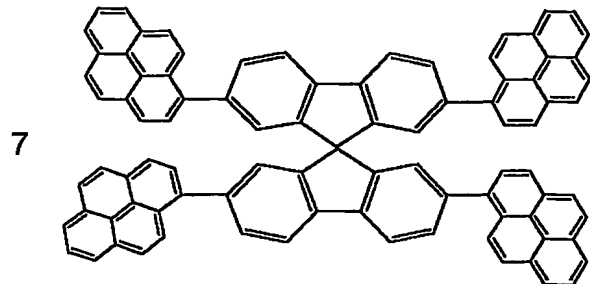
【0042】

【化17】



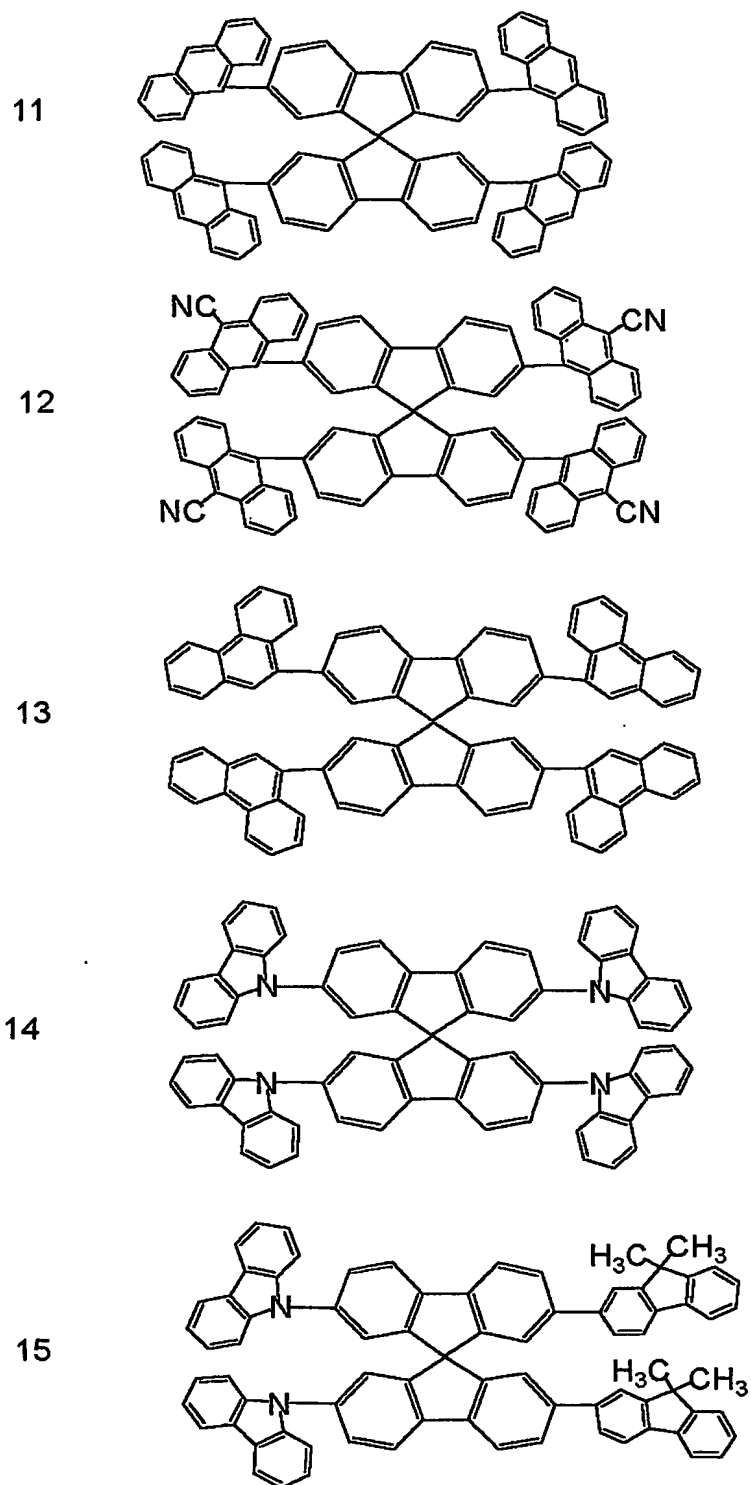
【0043】

【化 18】



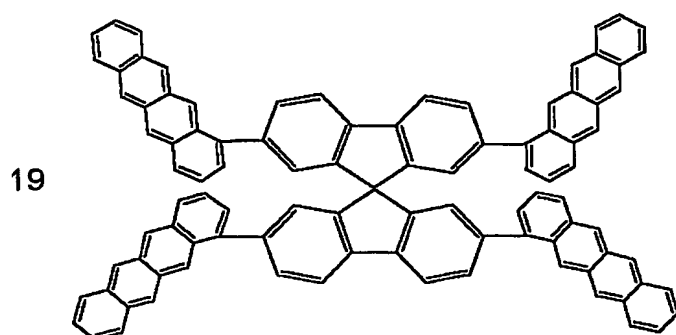
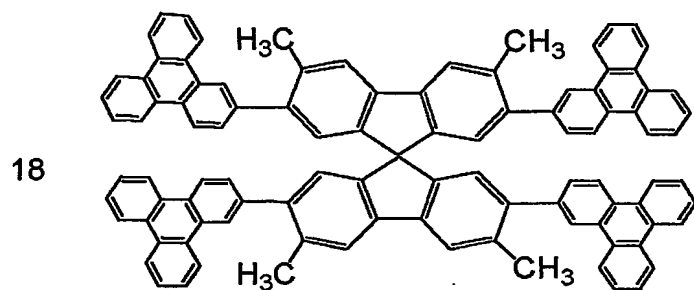
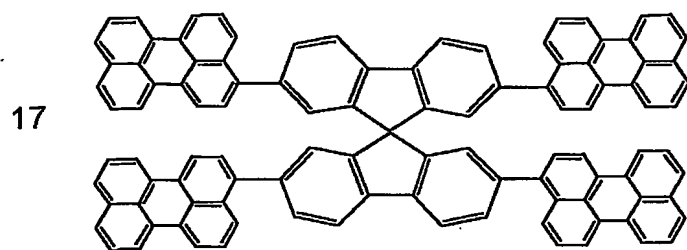
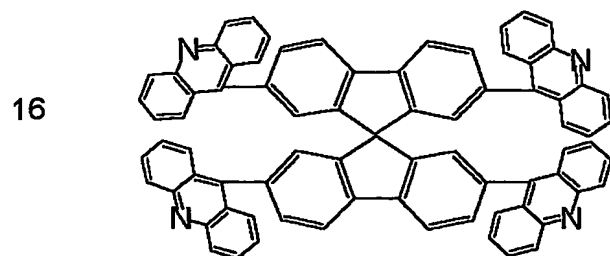
【0044】

【化19】



【0045】

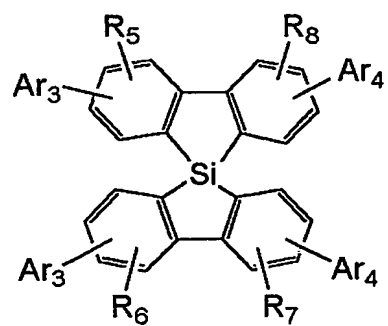
【化 20】



【0046】



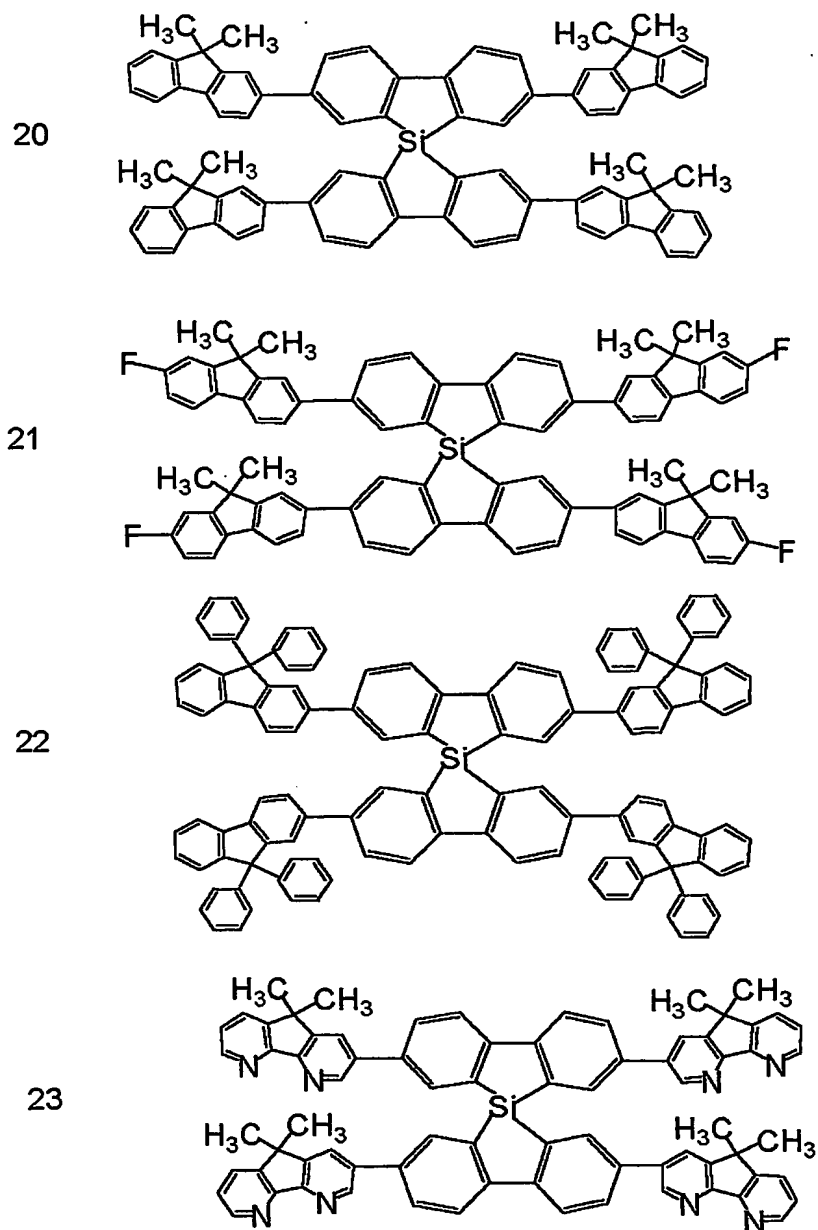
【化 21】



[ 11 ]

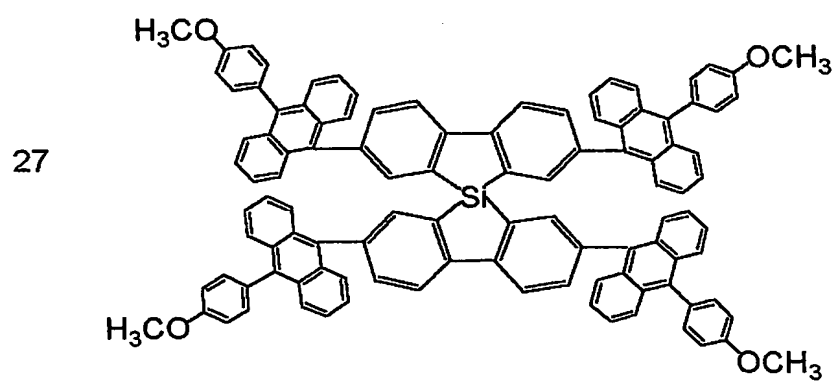
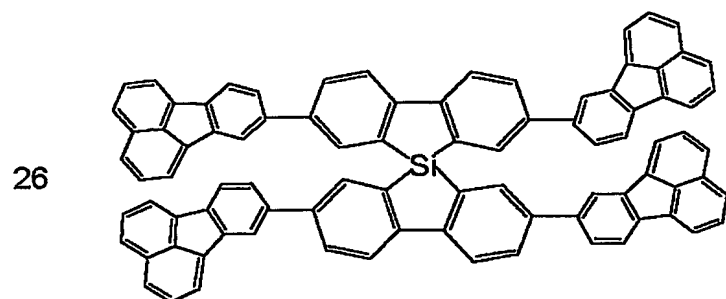
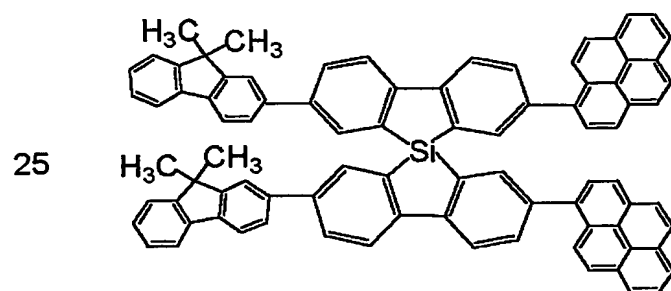
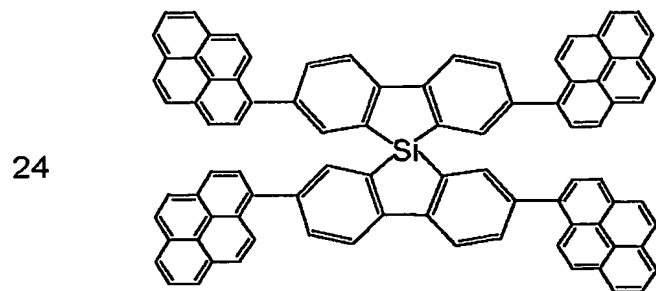
【 0 0 4 7 】

## 【化 2 2】



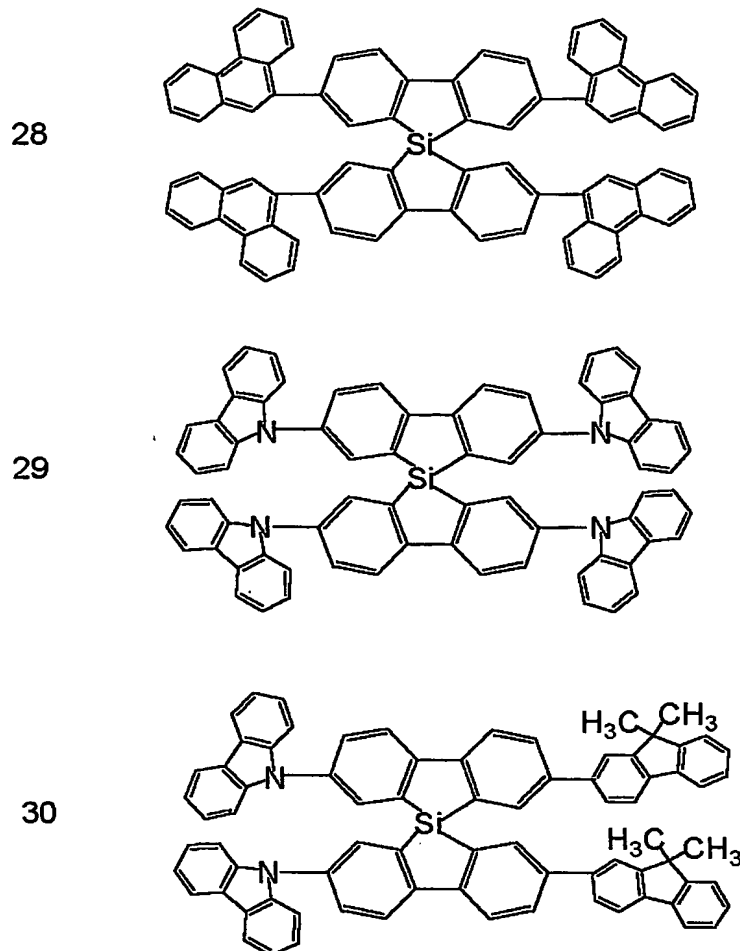
## 【0048】

【化 23】



【0049】

## 【化 24】



## 【0050】

本発明のスピロ化合物は、一般的に知られている方法で合成でき、例えば、J. Org. Chem., 61, 6906, 1996、J. Am. Chem. Soc., 80, 1883, 1958などに記載の方法でスピロ化合物中間体を得て、さらにパラジウム触媒を用いたsuzuki coupling法（例えばChem. Rev. 1995, 95, 2457-2483）、ニッケル触媒を用いたYamamoto法（例えばBull. Chem. Soc. Jpn. 51, 2091, 1978）、アリールスズ化合物を用いて合成する方法（例えばJ. Org. Chem., 52, 4296, 1987）などの合成法で得ることができる。

## 【0051】

本発明のスピロ化合物は、従来の化合物に比べ電子輸送性、発光性および耐久

性の優れた化合物であり、有機発光素子の有機化合物を含む層、特に、電子輸送層および発光層として有用であり、また真空蒸着法や溶液塗布法などによって形成した層は結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れている。

#### 【0052】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

#### 【0053】

本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一对の電極と、該一对の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が上記一般式 [I] または一般式 [II] で示されるスピロ化合物の少なくとも一種を含有する。

#### 【0054】

本発明の有機発光素子は、有機化合物を含む層のうち少なくとも電子輸送層または発光層が、前記スピロ化合物の少なくとも一種を含有することが好ましい。

#### 【0055】

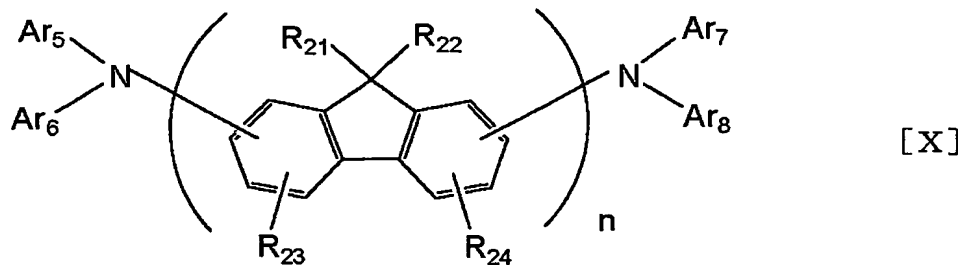
本発明の有機発光素子においては、上記一般式 [I] または一般式 [II] で示されるスピロ化合物を真空蒸着法や溶液塗布法により陽極及び陰極の間に形成する。その有機層の厚みは  $10\ \mu\text{m}$  より薄く、好ましくは  $0.5\ \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $0.01\sim 0.5\ \mu\text{m}$  の厚みに薄膜化することが好ましい。

#### 【0056】

また、本発明の有機発光素子は、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記スピロ化合物の少なくとも一種と、下記一般式 [X] または [XI] で示されるフルオレン化合物を含有することを好ましい態様として含むものである。

#### 【0057】

【化 2 5】

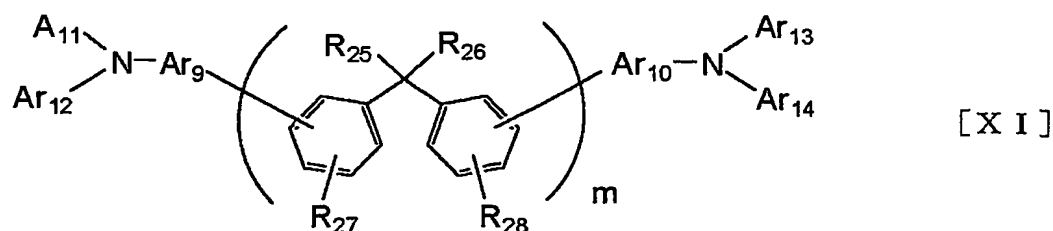


【0058】

(式中、 $R_{21}$ および $R_{22}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン基に結合する $R_{21}$ 同士、 $R_{22}$ 同士は、同じであっても異なっているいてもよく、同じフルオレン基に結合する $R_{21}$ および $R_{22}$ は、同じであっても異なっているいてもよい。 $R_{23}$ および $R_{24}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン基に結合する $R_{23}$ 同士、 $R_{24}$ 同士は、同じであっても異なっているいてもよく、同じフルオレン基に結合する $R_{23}$ および $R_{24}$ は、同じであっても異なっているいてもよい。 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ および $Ar_8$ は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、同じであっても異なっているいてもよい。 $Ar_5$ および $Ar_6$ 、 $Ar_7$ および $Ar_8$ は、互いに結合し環を形成してもよい。 $n$ は、1乃至10の整数を表す。)

【0059】

【化 2 6】



【0060】

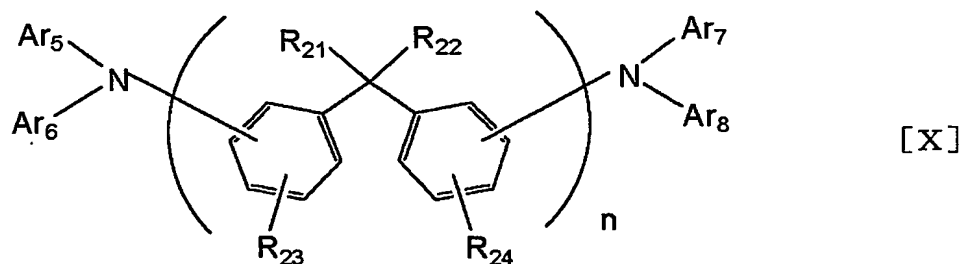
(式中、 $R_{25}$ および $R_{26}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン基に結合する $R_{25}$ 同士、 $R_{26}$ 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する $R_{25}$ および $R_{26}$ は、同じであっても異なってもよい。 $R_{27}$ および $R_{28}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン基に結合する $R_{27}$ 同士、 $R_{28}$ 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する $R_{27}$ および $R_{28}$ は、同じであっても異なってもよい。 $Ar_9$ および $Ar_{10}$ は、2価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表し、同じであっても異なってもよい。 $Ar_{11}$ 、 $Ar_{12}$ 、 $Ar_{13}$ および $Ar_{14}$ は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。 $Ar_{11}$ および $Ar_{12}$ 、 $Ar_{13}$ および $Ar_{14}$ は、互いに結合し環を形成してもよい。 $m$ は、1乃至10の整数を表す。)

## 【0061】

一般式 [X]、[XI] における置換基の具体例は、上記一般式 [I] ~ [IX] における場合と同様である。以下に、一般式 [X] または [XI] で示されるフルオレン化合物の代表例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

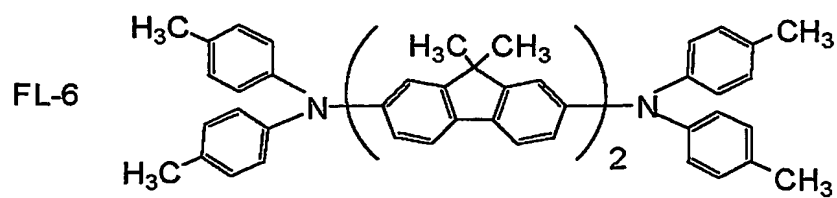
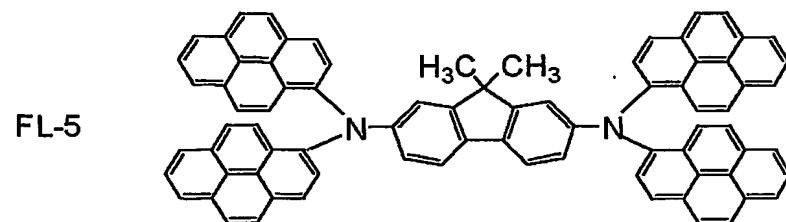
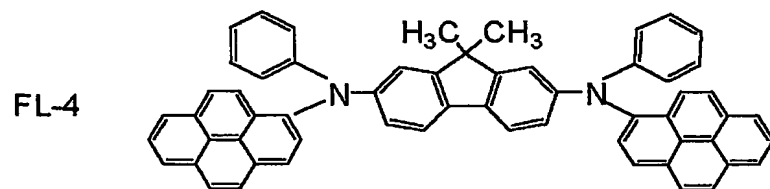
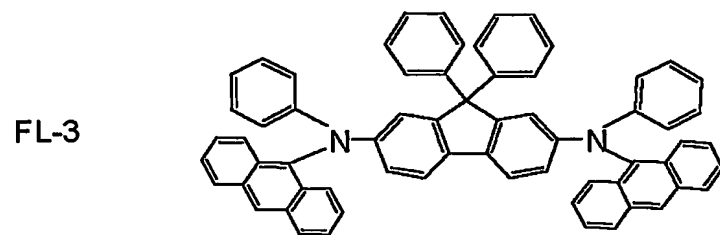
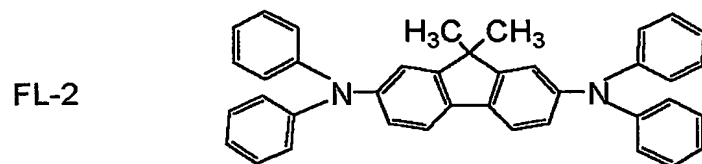
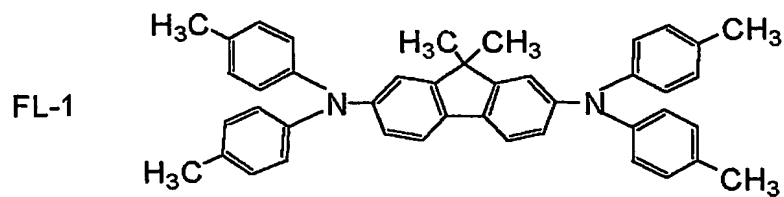
## 【0062】

## 【化27】



## 【0063】

【化 28】

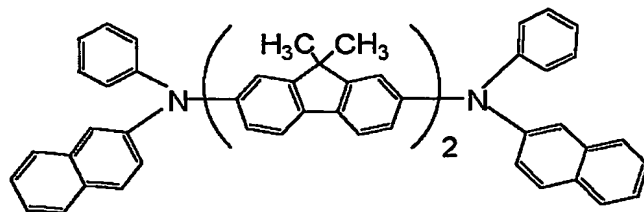


【0064】

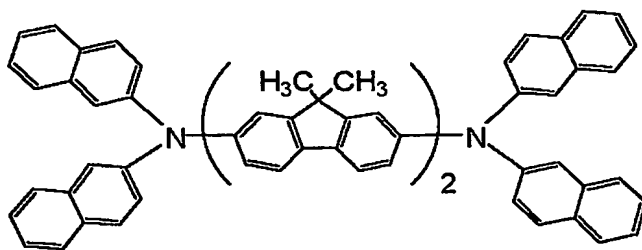


【化 29】

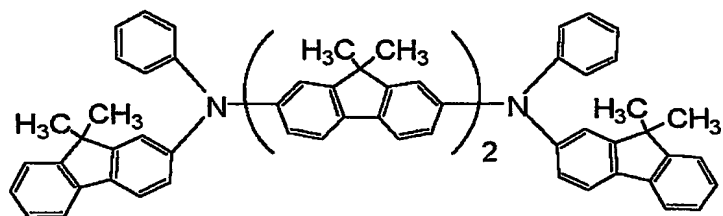
FL-7



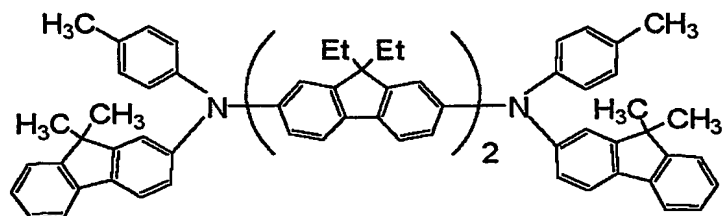
FL-8



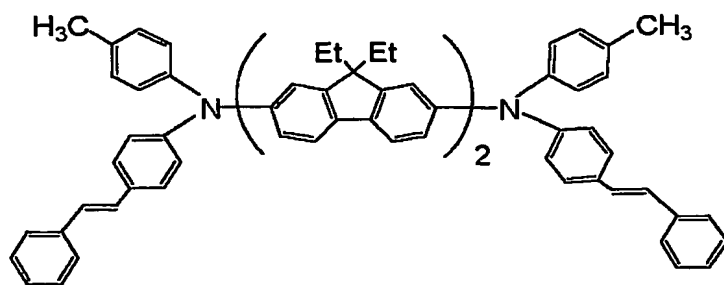
FL-9



FL-10

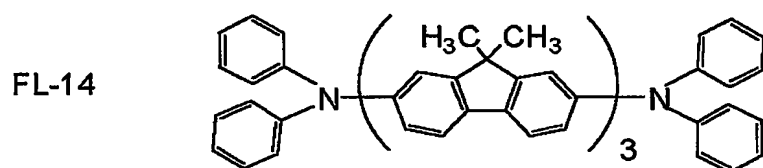
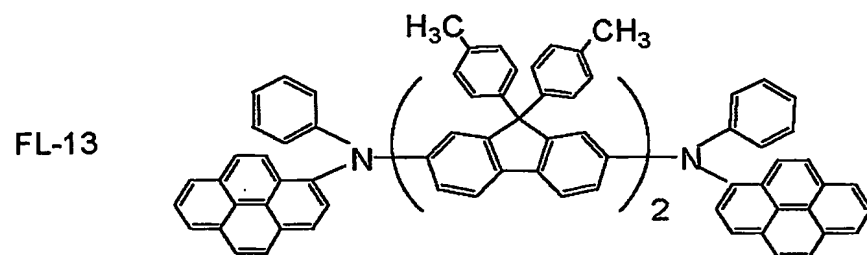
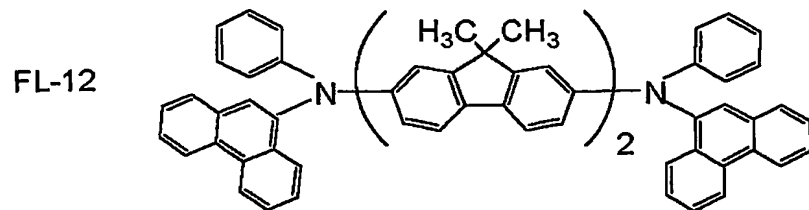


FL-11

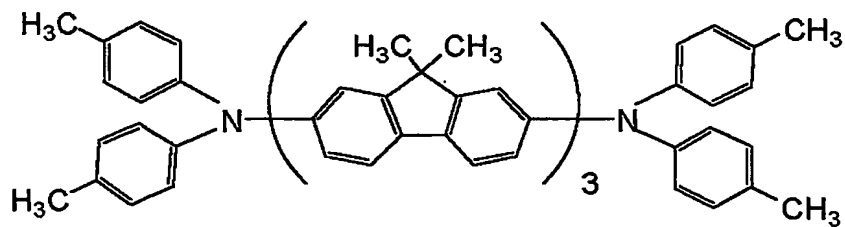


【0065】

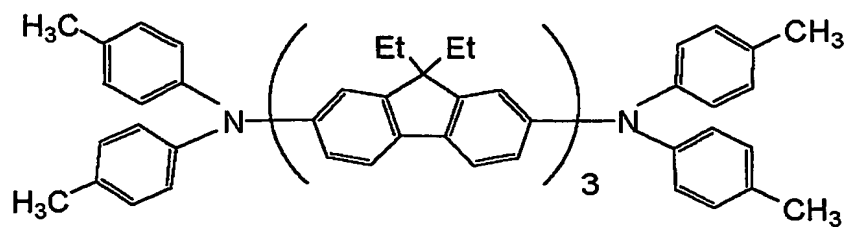
【化 30】



FL-15

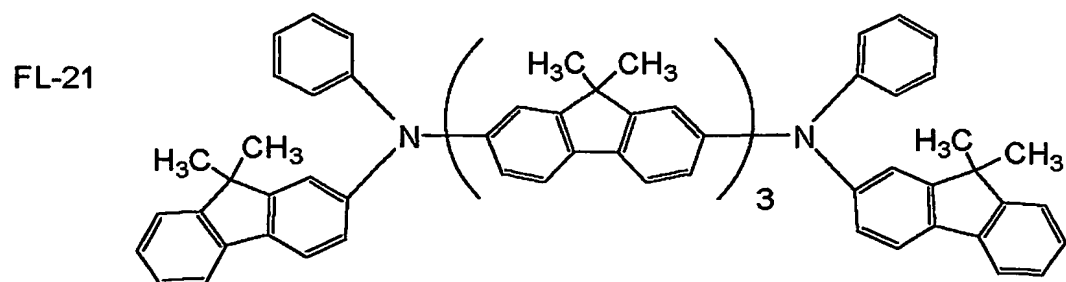
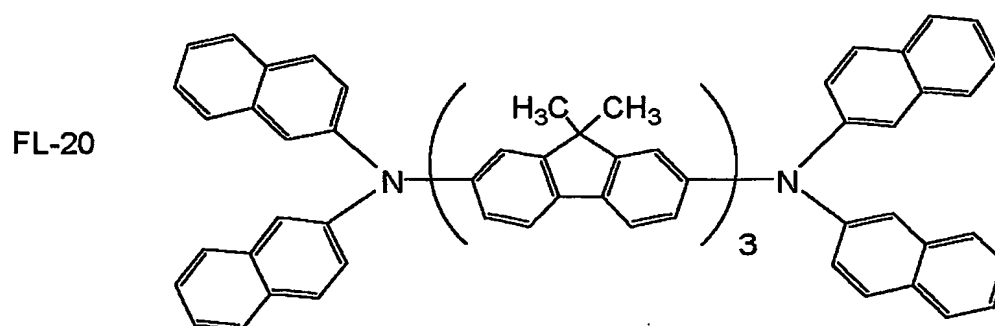
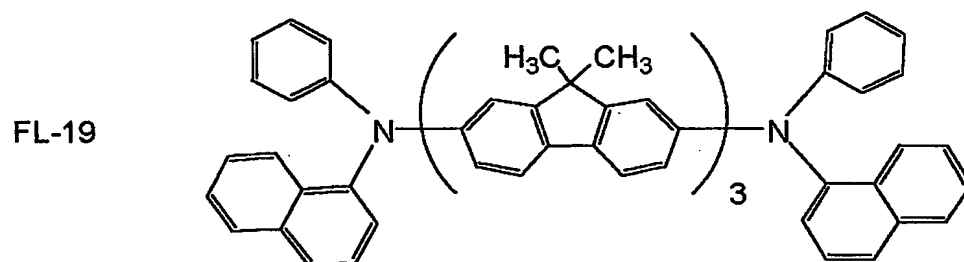
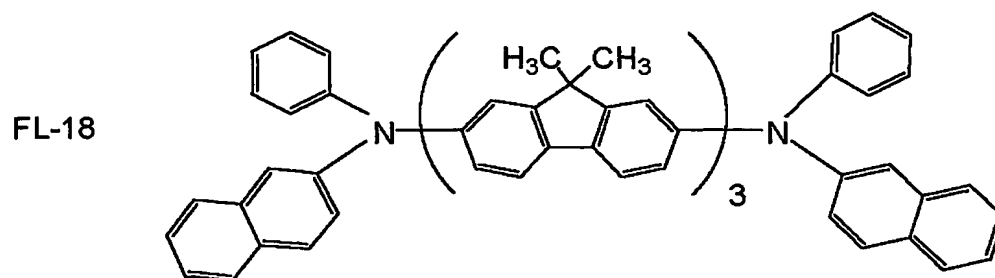
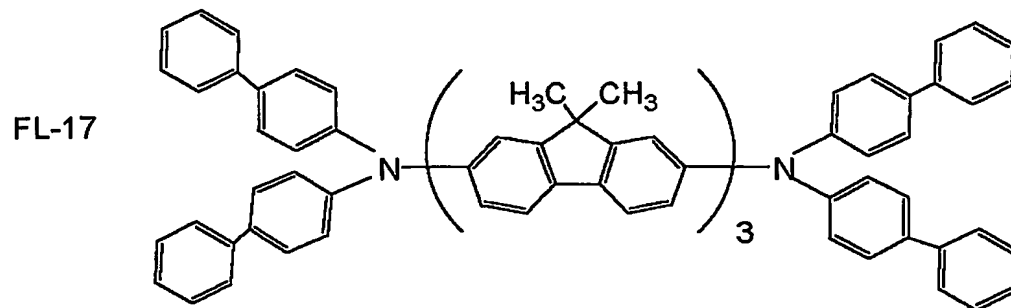


FL-16



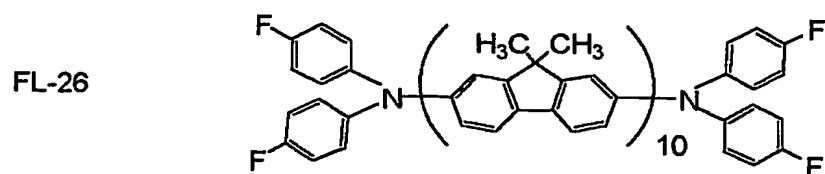
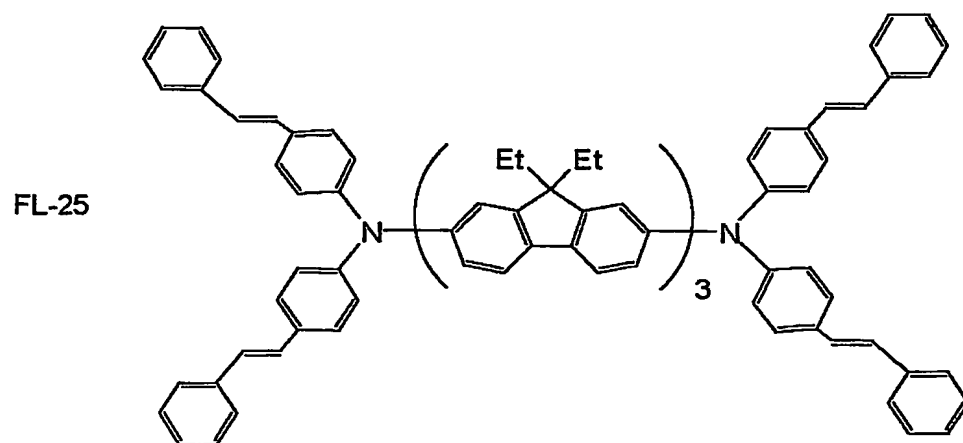
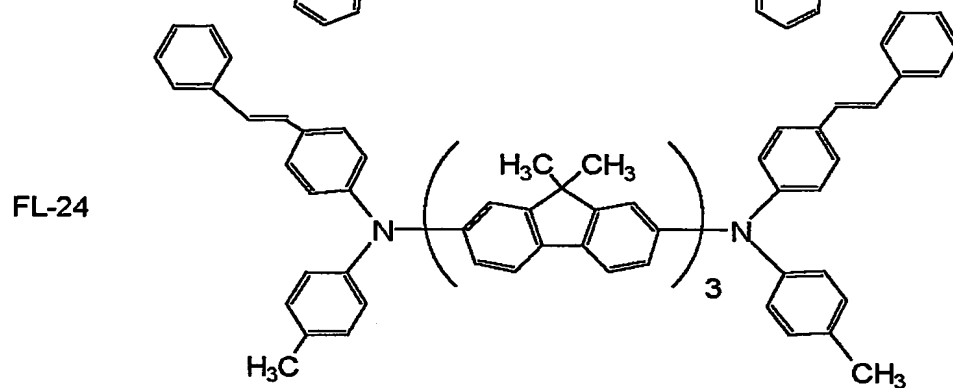
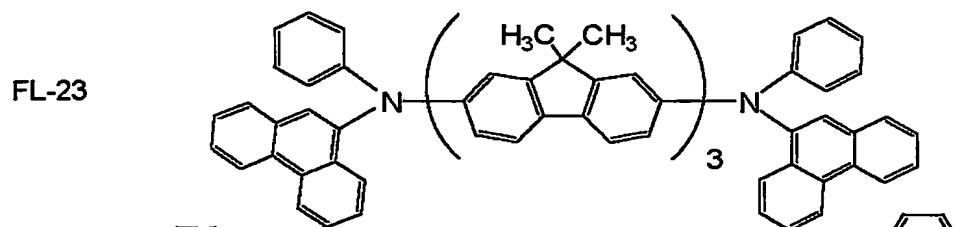
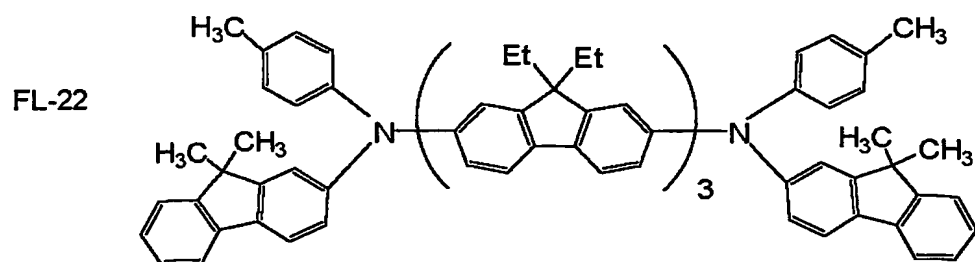
【0066】

## 【化 31】



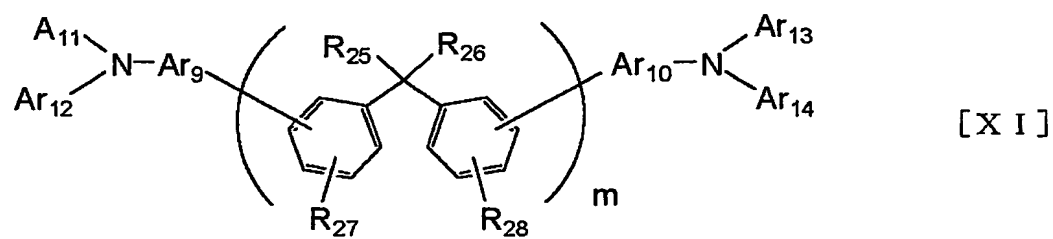
【0067】

【化32】



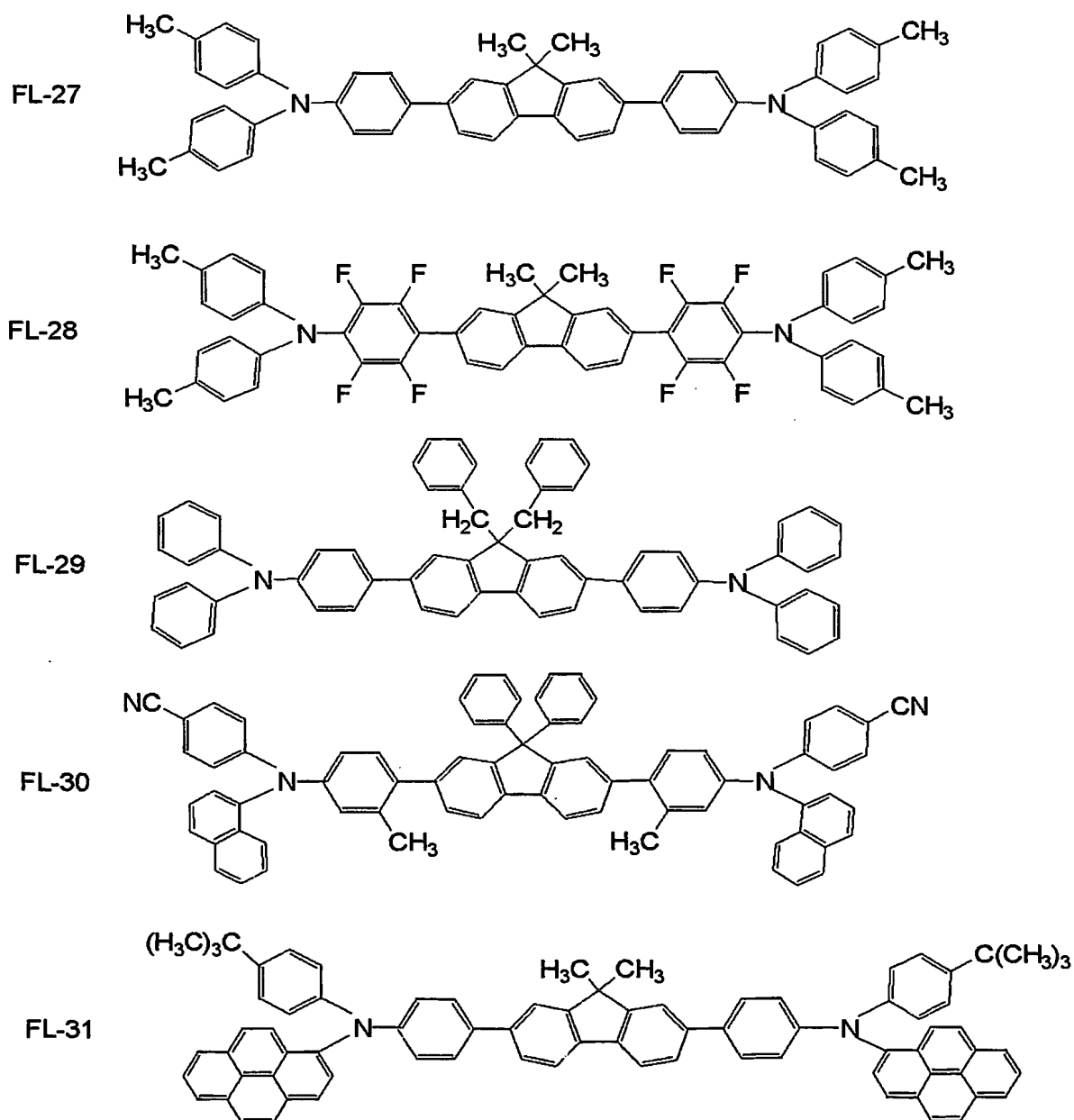
【0068】

【化33】



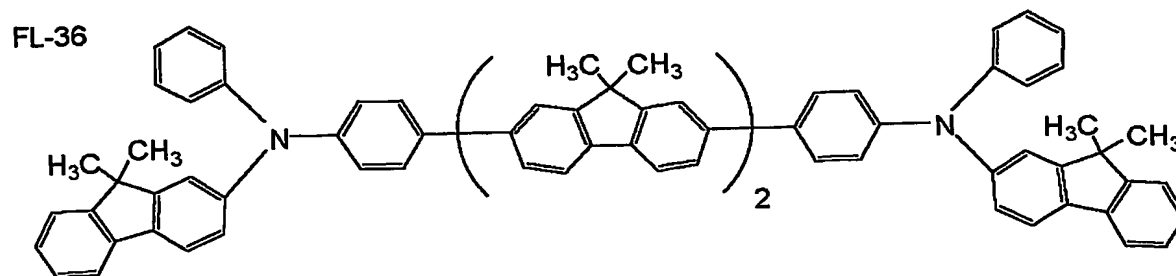
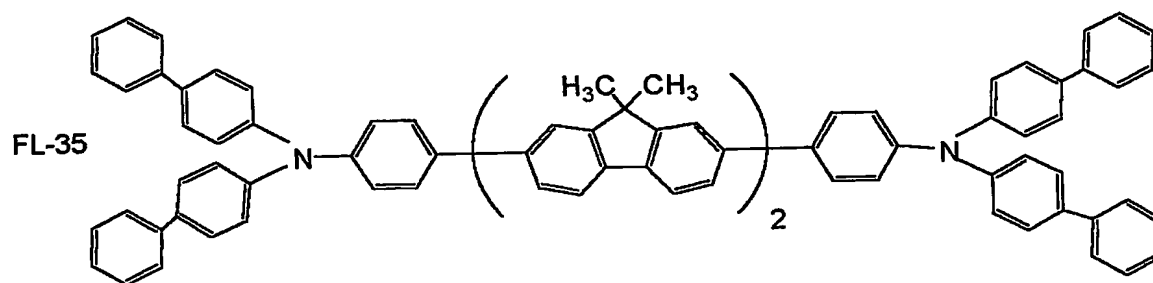
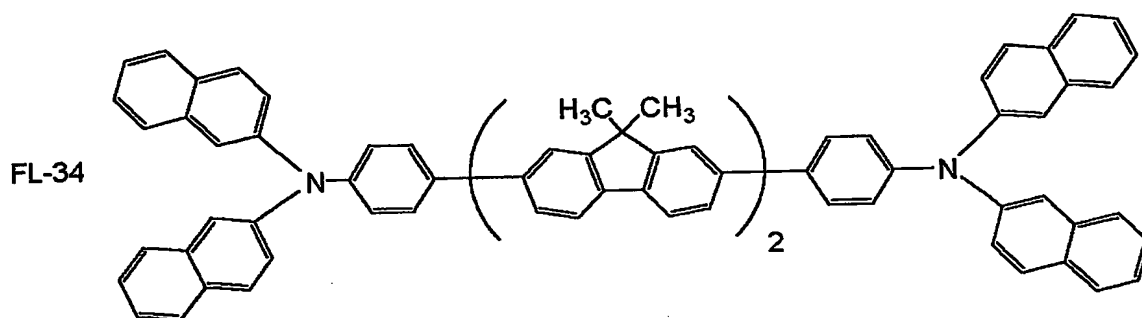
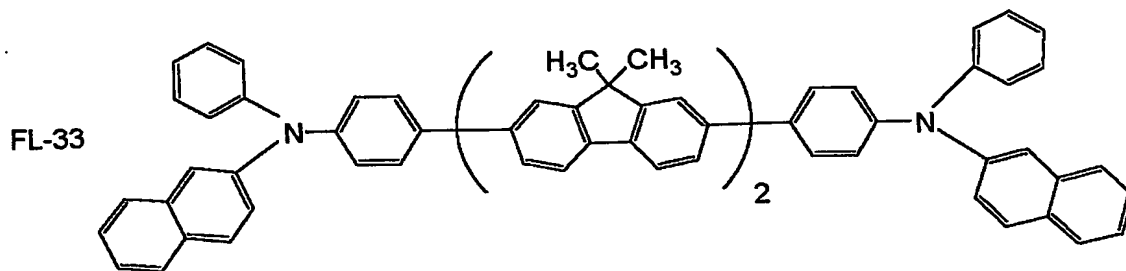
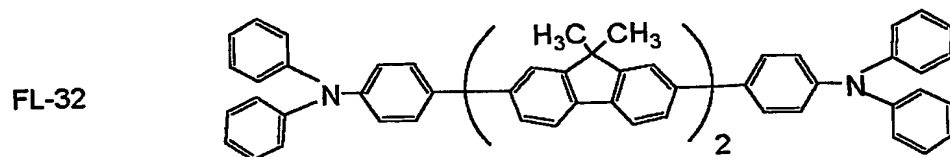
【0069】

【化34】



【0070】

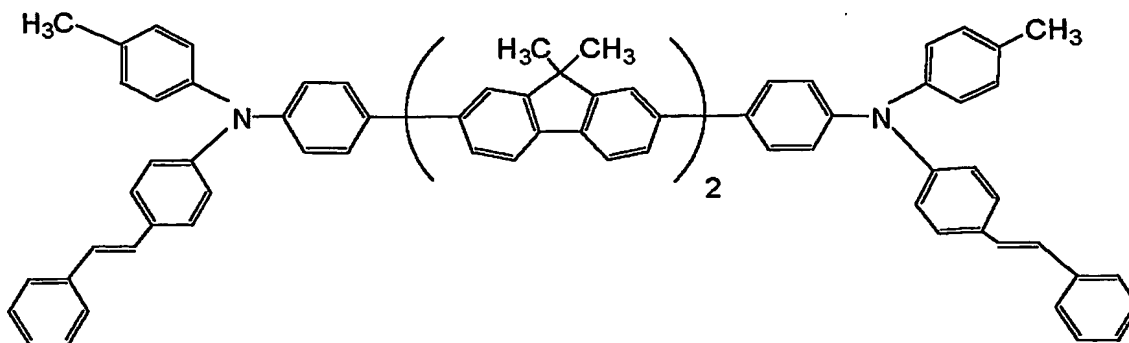
【化35】



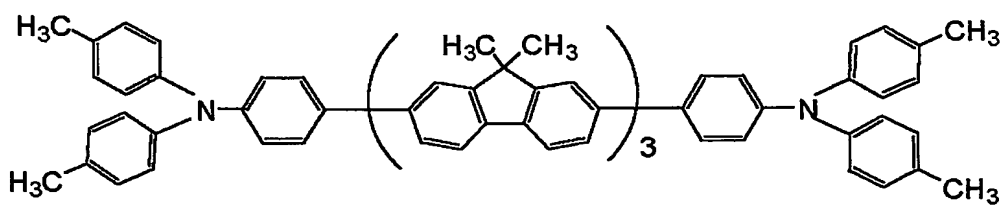
【0071】

## 【化 36】

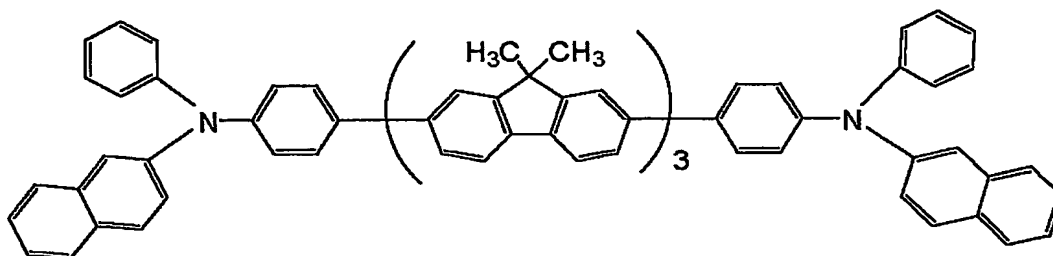
FL-37



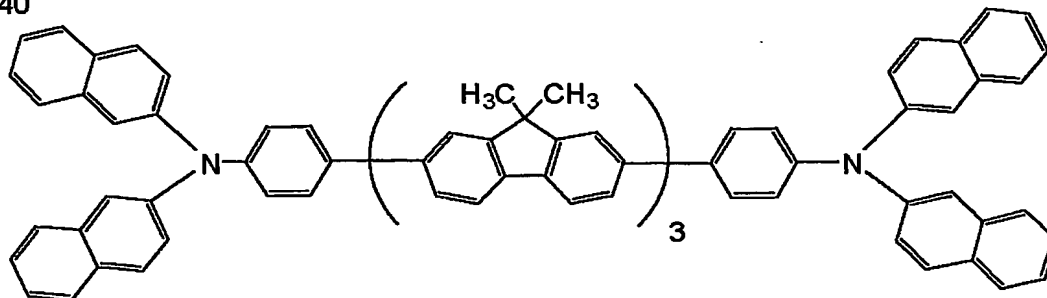
FL-38



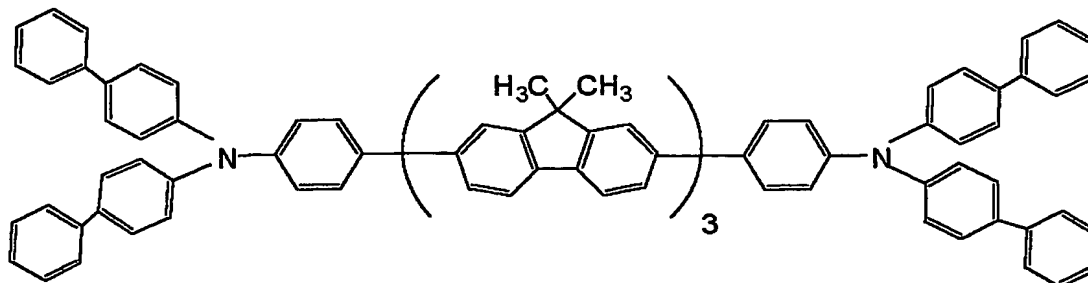
FL-39



FL-40

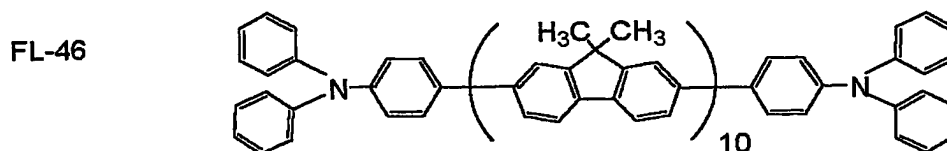
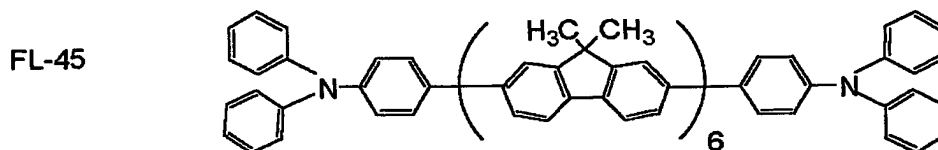
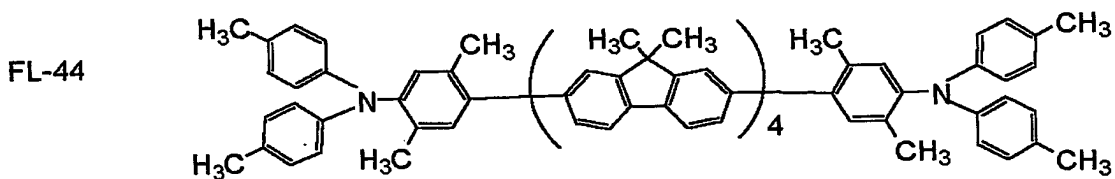
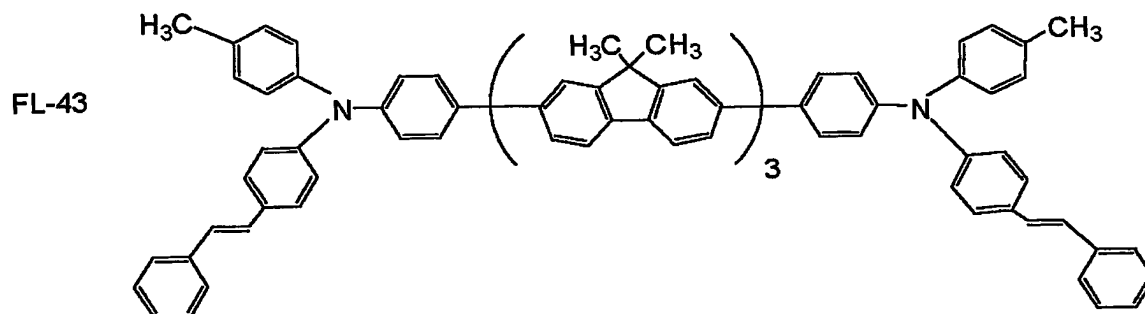
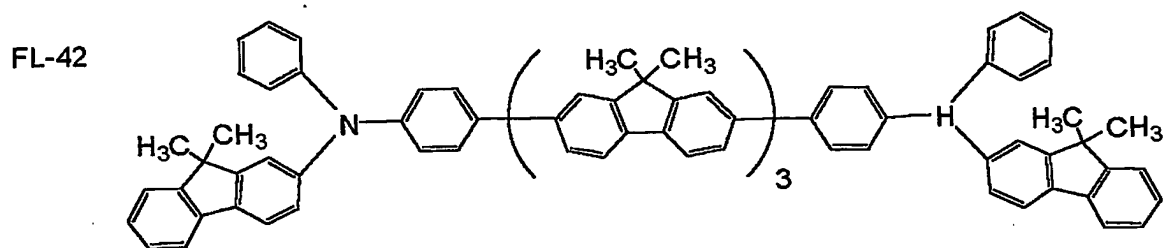


FL-41



【0072】

【化37】




【0073】

図1～図6に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

【0074】

図1は、本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図1は、基板1上





に、陽極 2、発光層 3 及び陰極 4 を順次設けた構成のものである。ここで使用する発光素子は、それ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を単一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

#### 【0075】

図 2 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 2 は、基板 1 上に、陽極 2、ホール輸送層 5、電子輸送層 6 及び陰極 4 を順次設けた構成のものである。この場合は、発光物質はホール輸送性かあるいは電子輸送性のいずれか、あるいは両方の機能を有している材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合発光層 3 はホール輸送層 5 あるいは電子輸送層 6 のいずれかから成る。

#### 【0076】

図 3 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 3 は、基板 1 上に、陽極 2、ホール輸送層 5、発光層 3、電子輸送層 6 及び陰極 4 を順次設けた構成のものである。これは、キャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせ用いられ、極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるため、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層 3 に各キャリアあるいは励起子を有効に閉じこめて、発光効率の向上を図ることも可能になる。

#### 【0077】

図 4 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 4 は、図 3 に対して、ホール注入層 7 を陽極 2 側に挿入した構成であり、陽極 2 とホール輸送層 5 の密着性改善あるいはホールの注入性改善に効果があり、低電圧化に効果的である。

#### 【0078】

図 5 および図 6 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 5 および図 6 は、図 3 および図 4 に対してホールあるいは励起子（エキシト

ン)を陰極4側に抜けることを阻害する層(ホールプロッキング層8)を、発光層3、電子輸送層6間に挿入した構成である。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホールプロッキング層8として用いる事により、発光効率の向上に効果的な構成である。

#### 【0079】

ただし、図1～図6はあくまで、ごく基本的な素子構成であり、本発明の化合物を用いた有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる2層から構成される、など多様な層構成をとることができる。

#### 【0080】

本発明に用いられる一般式[I]または一般式[II]で示されるスピロ化合物は、従来の化合物に比べ電子輸送性、発光性および耐久性の優れた化合物であり、図1～図6のいずれの形態でも使用することができる。

#### 【0081】

本発明は、電子輸送層または発光層の構成成分として一般式[I]または一般式[II]で示されるスピロ化合物を用いるものであるが、これまで知られているホール輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物などを必要に応じて一緒に使用することもできる。

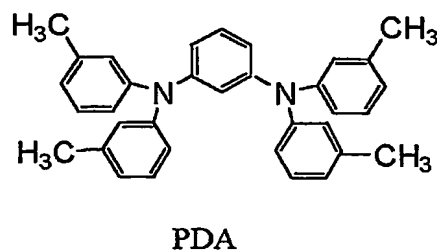
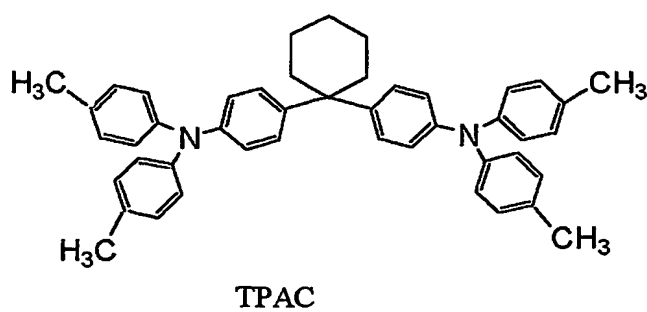
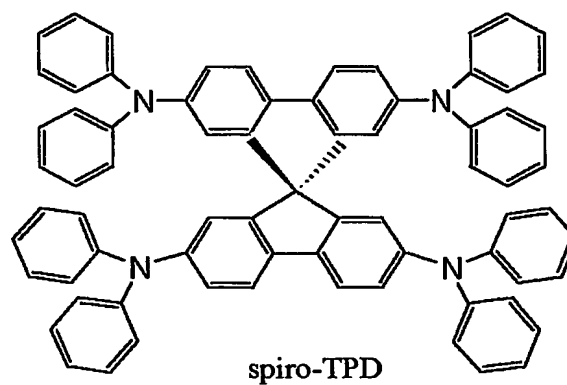
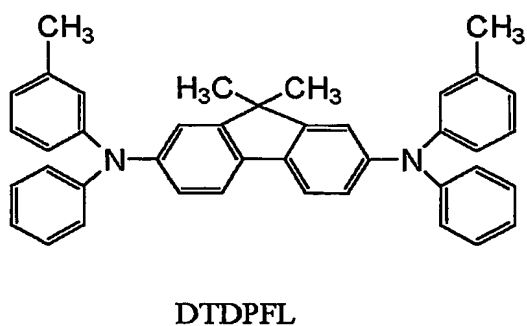
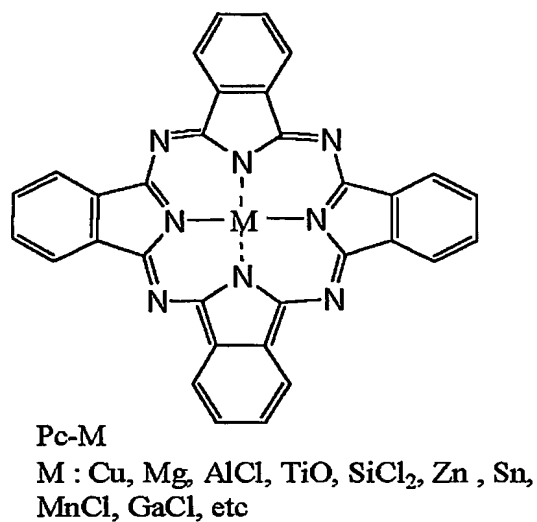
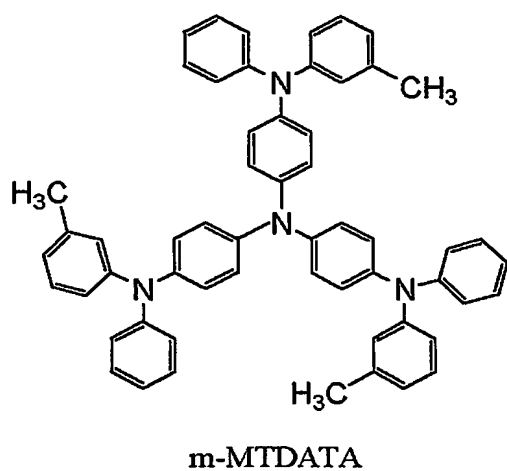
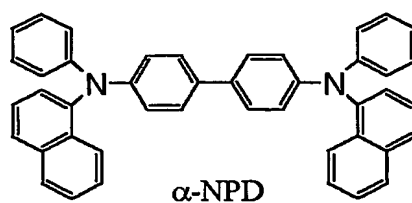
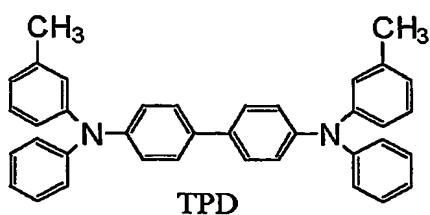
#### 【0082】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

#### 【0083】

## 【化 38】

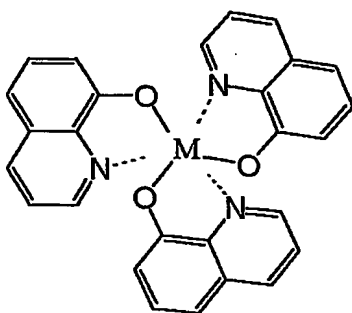
ホール輸送性化合物



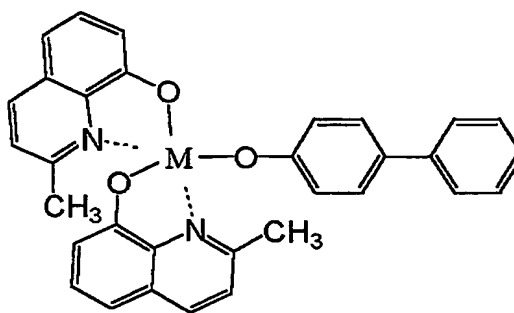
【0084】

## 【化 3 9】

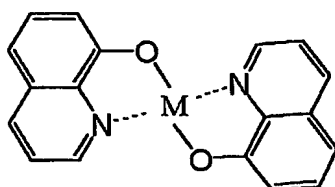
電子輸送性発光材料



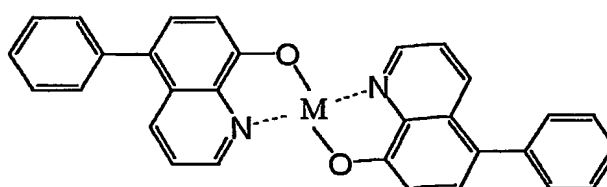
M : Al , Ga



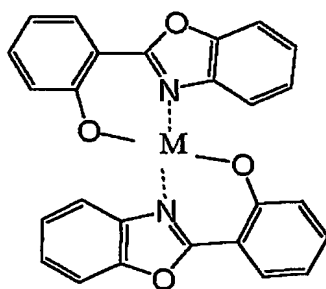
M : Al , Ga



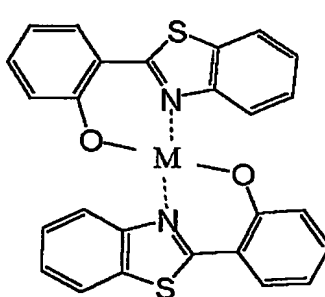
M : Zn , Mg , Be



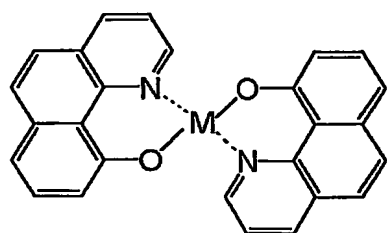
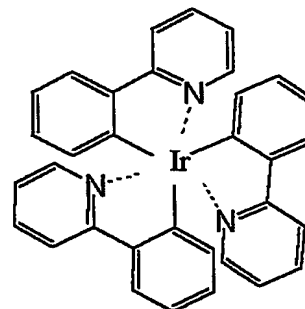
M : Zn , Mg , Be



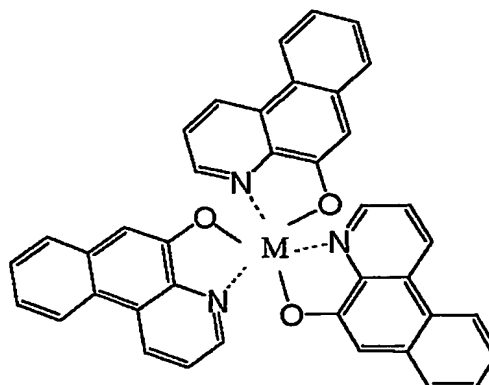
M : Zn , Mg , Be



M : Zn , Mg , Be



M : Zn , Mg , Be

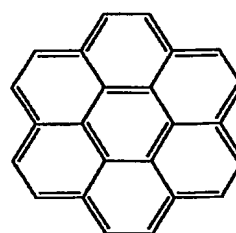
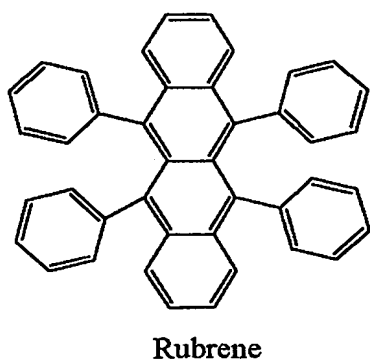
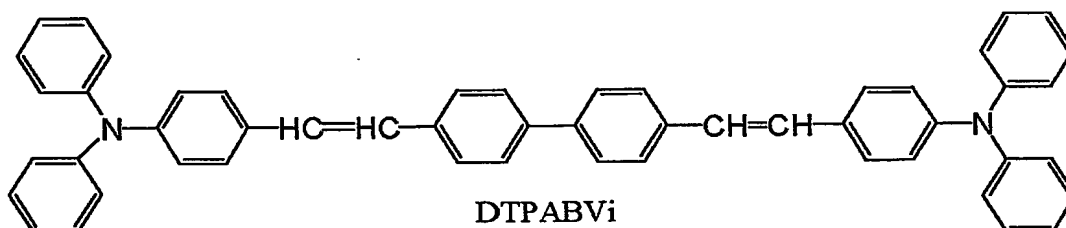
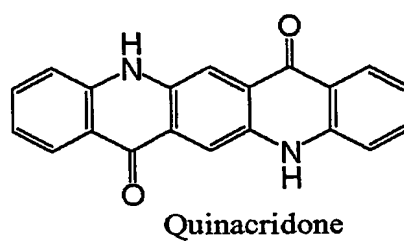
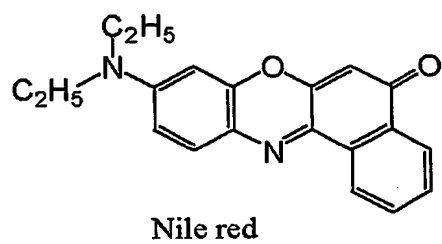
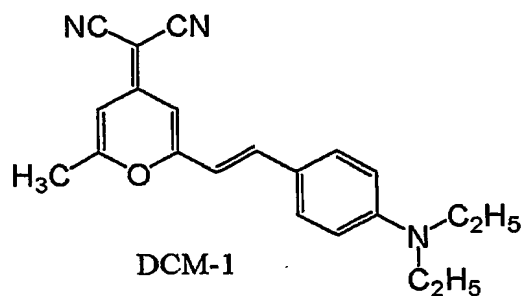
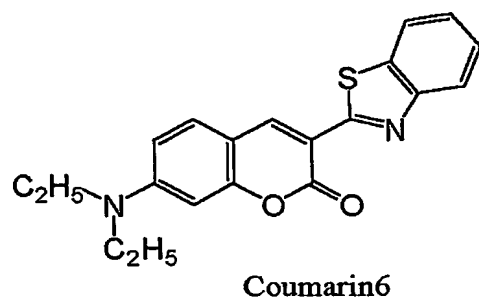


M : Al , Ga

【 0 0 8 5】

## 【化 40】

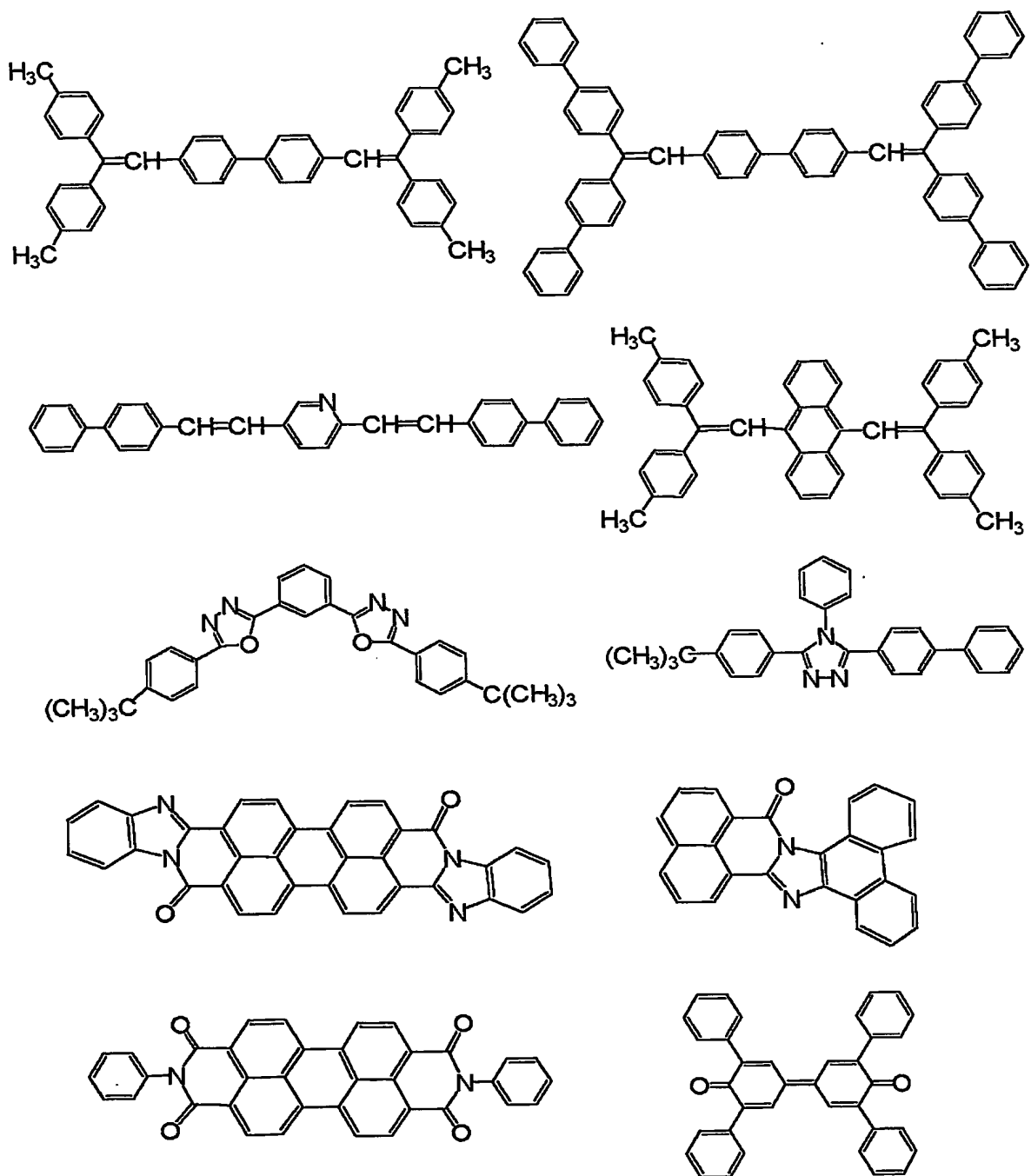
発光材料



【0086】

## 【化 4 1】

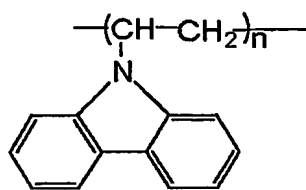
発光層マトリックス材料および電子輸送材料



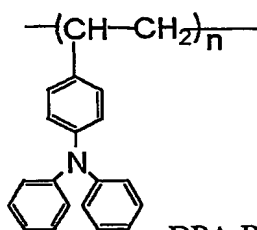
【0087】

## 【化 4 2】

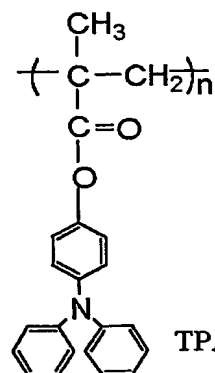
ポリマー系ホール輸送性材料



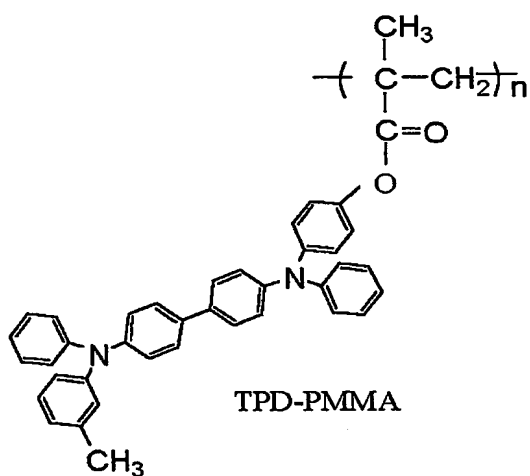
PVCz



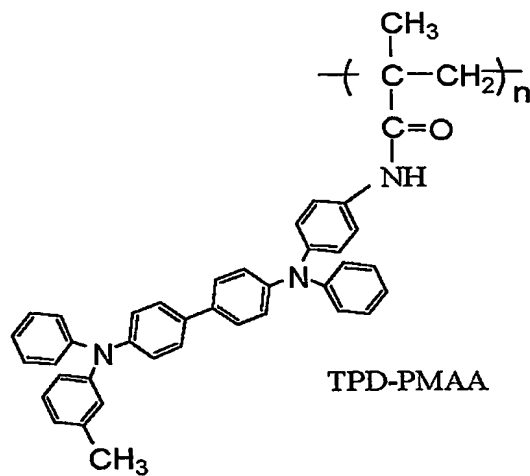
DPA-PS



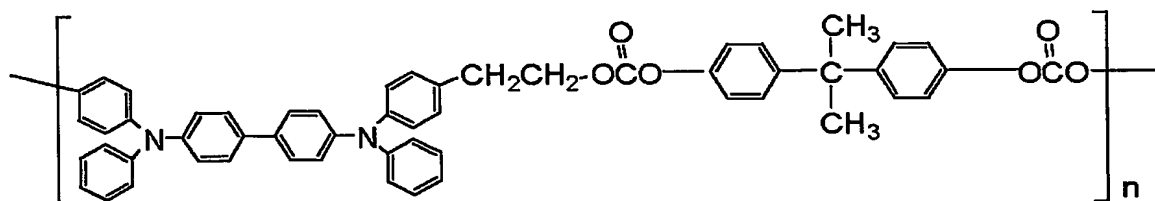
TPA-PMMA



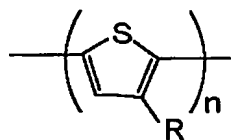
TPD-PMMA



TPD-PMAA

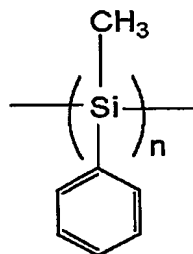


TPD-PCA

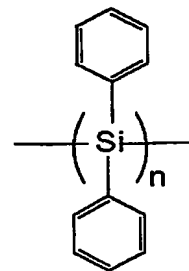
R: C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

Poly thiophene

【 0 0 8 8 】

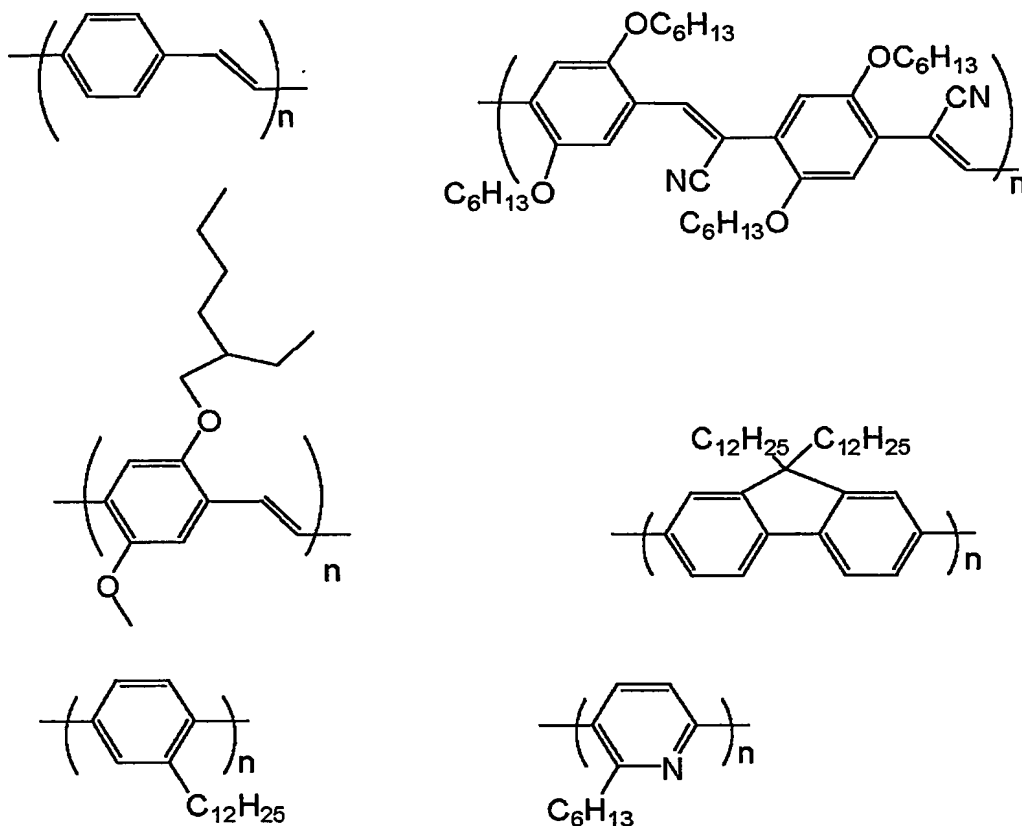


Polysilane



## 【化 4 3】

ポリマー系発光材料および電荷輸送性材料



【0089】

本発明の有機発光素子において、一般式〔I〕または一般式〔II〕で示されるスピロ化合物を含有する層および他の有機化合物を含有する層は、一般には真空蒸着法あるいは、適当な溶媒に溶解させて塗布法により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

【0090】

上記結着樹脂としては、広範囲な結着性樹脂より選択でき、たとえばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これ



らに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合してもよい。

#### 【0091】

陽極材料としては、仕事関数ができるべく大きなものがよく、例えば、金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

#### 【0092】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいは複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム（ITO）等の金属酸化物の利用も可能である。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

#### 【0093】

本発明で用いる基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールする事も可能である。

#### 【0094】

なお、作成した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属などをカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

#### 【0095】

#### 【実施例】

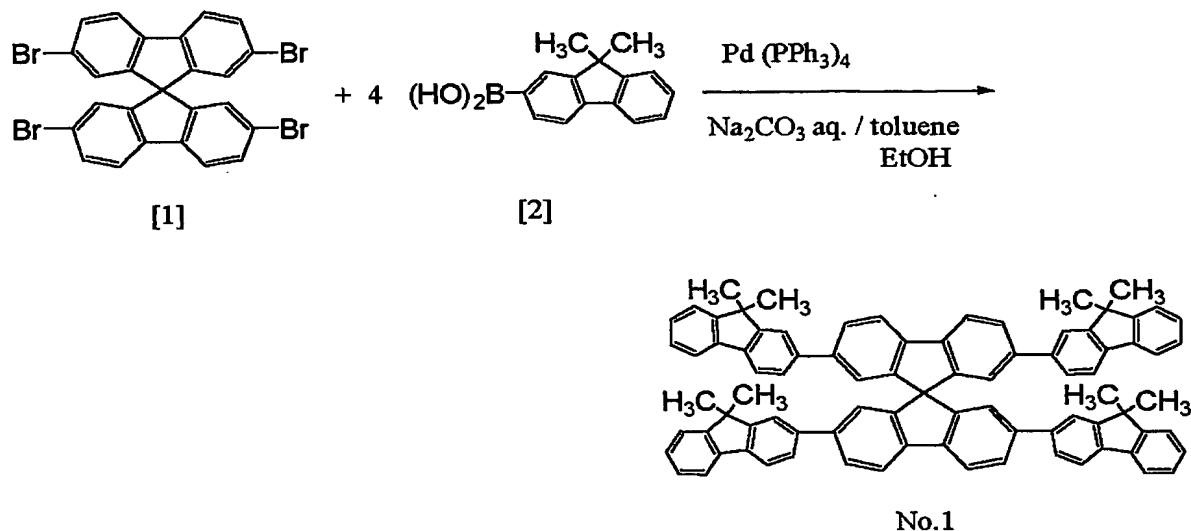
以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 9 6 】

<合成例 1> [例示化合物 No. 1 の合成]

【 0 0 9 7 】

【化 4 4】



\*1) J. Org. chem., 61, 6906-6921, 1996.

【0098】

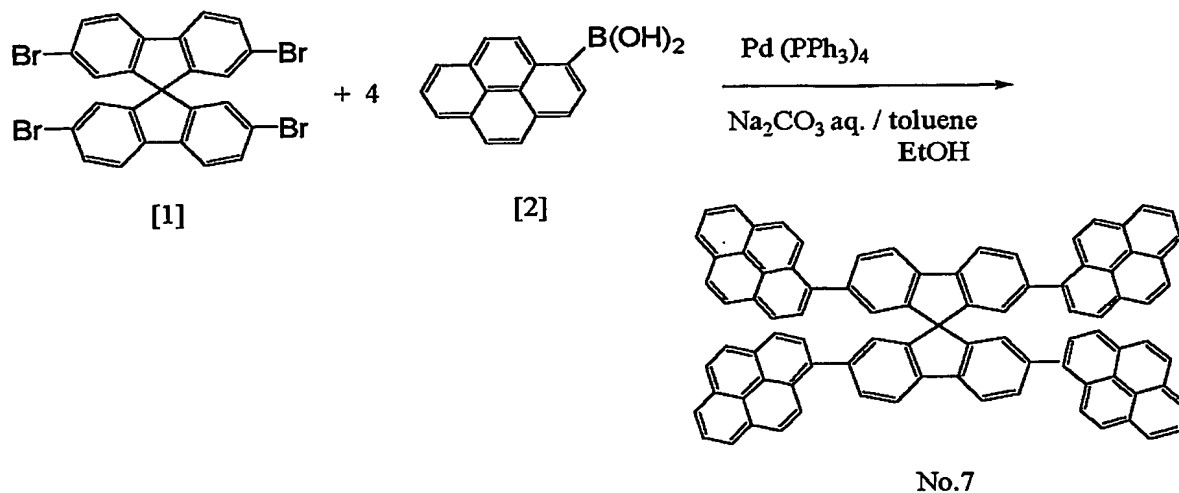
500 ml 三ツ口フラスコに、2, 2'-7, 7'-テトラプロモ-9, 9'-スピロビフルオレン [1] \*1) 2.0 g (3.16 mmol)、9, 9'-ジメチルフルオレン-2-ボロン酸 [2] 4.5 g (19.0 mmol)、トルエン 140 ml およびエタノール 70 ml を入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム 25 g / 水 130 ml の水溶液を滴下し、次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0.7 g (0.63 mmol) を添加した。室温で30分攪拌した後、77度に昇温し8時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン+トルエン混合展開溶媒)で精製し、例示化合物 No. 1 (白色結晶) 2.5 g (収率73%)を得た。

【 0 0 9 9 】

＜合成例 2＞ [例示化合物 No. 7 の合成]

【0100】

【化45】



【0101】

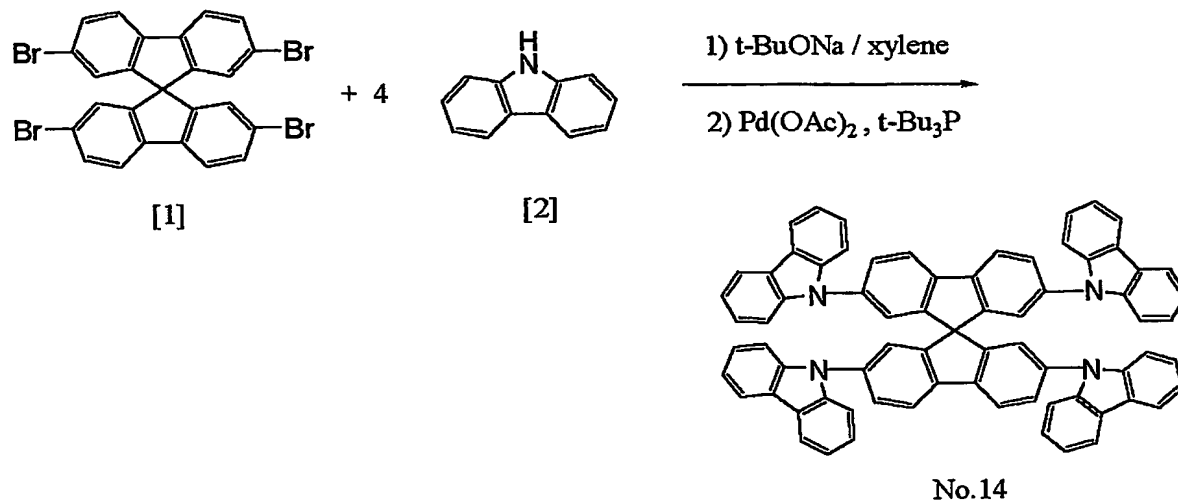
500ml三ツ口フラスコに、2, 2'-7, 7'-テトラプロモ-9, 9'-スピロビフルオレン [1] 2.0g (3.16mmol)、ピレン-1-ボロン酸 [2] 4.7g (19.0mmol)、トルエン140mlおよびエタノール70mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム25g/水130mlの水溶液を滴下し、次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.7g (0.63mmol)を添加した。室温で30分攪拌した後、77度に昇温し8時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン+トルエン混合展開溶媒)で精製し、例示化合物No. 7(白色結晶)2.3g(収率65%)を得た。

【0102】

<合成例3> [例示化合物No. 14の合成]

【0103】

## 【化 46】



## 【0104】

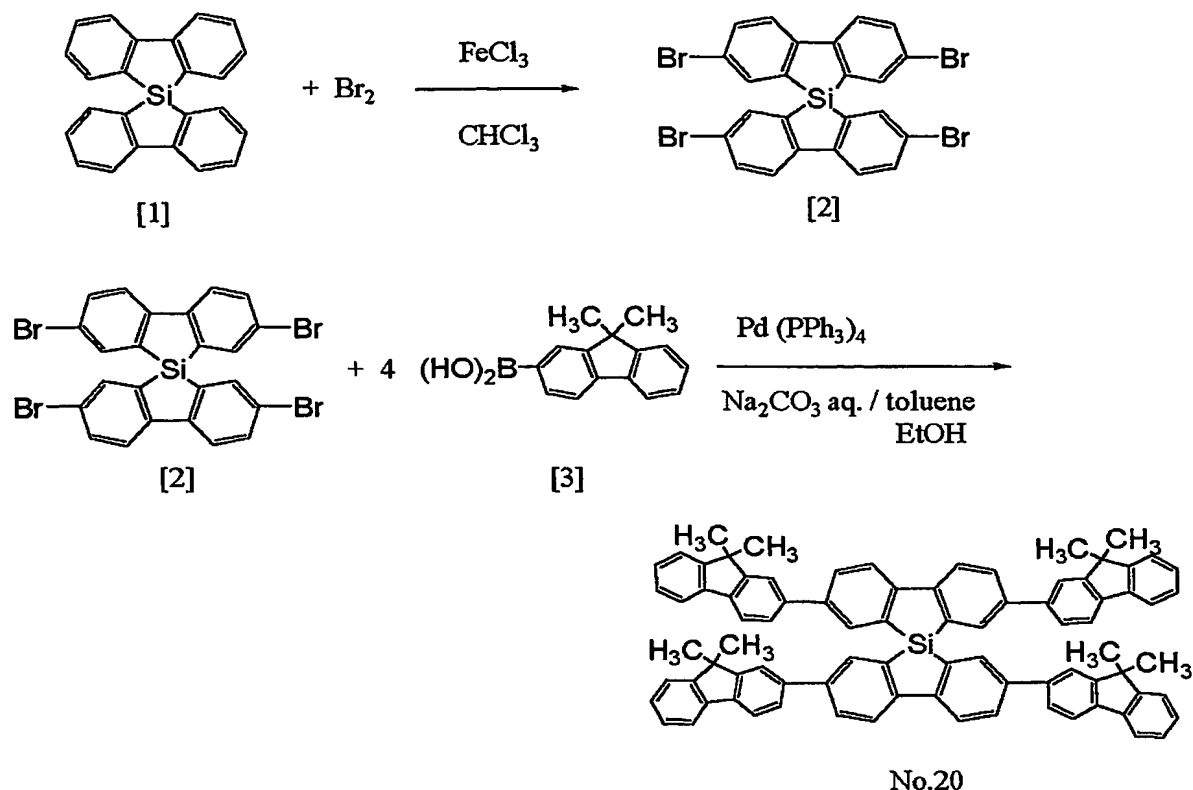
300ml三ツ口フラスコに、2, 2' - 7, 7' - テトラブロモ-9, 9' - スピロビフルオレン [1] 2.0 g (3.16 mmol)、カルバゾール [2] 3.2 g (19.0 mmol)、キシレン150mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、t-ブトキシナトリウム2.0 g (20.9 mmol)を添加した後、50度に昇温した。これに、酢酸パラジウム0.035 g (0.16 mmol) およびトリt-ブチルホスフィン0.032 g (0.16 mmol) のキシレン5ml溶液を添加した後、130度に昇温し8時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム（ヘキサン+トルエン混合展開溶媒）で精製し、例示化合物No. 14（白色結晶）1.7 g（収率55%）を得た。

## 【0105】

<合成例4> [例示化合物No. 20の合成]

## 【0106】

## 【化 47】



\*2) J. Am. Chem. Soc., 80, 1883-1886, 1958.

## 【0107】

300ml三ツ口フラスコに、5, 5'-スピロビ (ジベンゾシロール) [1] \*2) 3.0g (9.02mmol) およびクロロホルム100mlを入れ、0度で攪拌下、塩化鉄 (III) 0.07g (0.45mmol) を添加し、次いで臭素5.9g (37.0mmol) を滴下した。室温で6時間攪拌した後、有機層をクロロホルムで抽出し、さらにチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して得られた結晶をクロロホルムで再結晶しテトラブロモ-5, 5'-スピロ (ジベンゾシロール) [2] (白色結晶) 4.0g (収率69%) を得た。

## 【0108】

次に、500ml三ツ口フラスコに、[2] 2.0g (3.09mmol)、9, 9-ジメチルフルオレン-2-ボロン酸 [3] 4.4g (18.5mmol)、トルエン140mlおよびエタノール70mlを入れ、窒素雰囲気中、炭酸

ナトリウム 25 g / 水 130 ml の水溶液を滴下し、次いでテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）0.5 g（0.43 mmol）を添加した。室温で 30 分攪拌した後、77 度に昇温し 8 時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム（ヘキサン+トルエン混合展開溶媒）で精製し、例示化合物 No. 20（白色結晶）2.2 g（収率 64%）を得た。

## 【0109】

## ＜実施例 1＞

図 2 に示す構造の素子を作成した。

## 【0110】

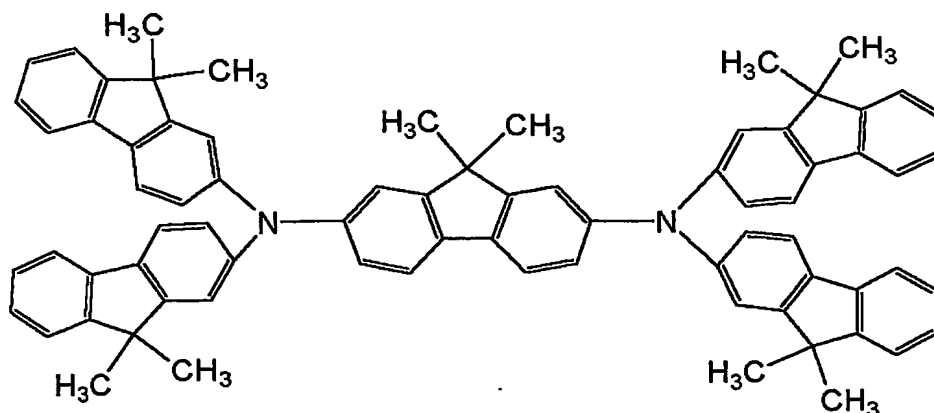
基板 1 としてのガラス基板上に、陽極 2 としての酸化錫インジウム（ITO）をスパッタ法にて 120 nm の膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール（IPA）で順次超音波洗浄し、次いで IPA で煮沸洗浄後、乾燥した。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

## 【0111】

透明導電性支持基板上に下記構造式で示される化合物のクロロホルム溶液をスピンコート法により 30 nm の膜厚で成膜し、ホール輸送層 5 を形成した。

## 【0112】

## 【化 48】



## 【0113】

さらに例示化合物 No. 1 で示されるスピロ化合物を真空蒸着法により 50 nm

mの膜厚で成膜し、電子輸送層6を形成した。蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度は $0.2 \sim 0.3 \text{ nm/sec}$ の条件で成膜した。

#### 【0114】

次に、陰極4として、アルミニウムとリチウム（リチウム濃度1原子%）からなる蒸着材料を用いて、上記有機層の上に真空蒸着法により厚さ50 nmの金属層膜を形成し、さらに真空蒸着法により厚さ150 nmのアルミニウム層を形成した。蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度は $1.0 \sim 1.2 \text{ nm/sec}$ の条件で成膜した。

#### 【0115】

さらに、窒素雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。

#### 【0116】

この様にして得られた素子に、ITO電極（陽極2）を正極、Al-Li電極（陰極4）を負極にして、10 Vの直流電圧を印加すると $11.5 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で電流が素子に流れ、 $3800 \text{ cd/m}^2$ の輝度で青色の発光が観測された。

#### 【0117】

さらに、電流密度を $10.0 \text{ mA/cm}^2$ に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度 $3500 \text{ cd/m}^2$ から100時間後 $3300 \text{ cd/m}^2$ と輝度劣化は小さかった。

#### 【0118】

##### <実施例2～10>

例示化合物No. 1に代えて、表1に示す例示化合物を用いた他は実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0119】

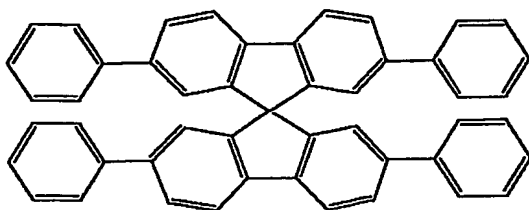
##### <比較例1～3>

例示化合物No. 1に代えて、下記構造式で示される化合物を用いた他は実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表1に示す。

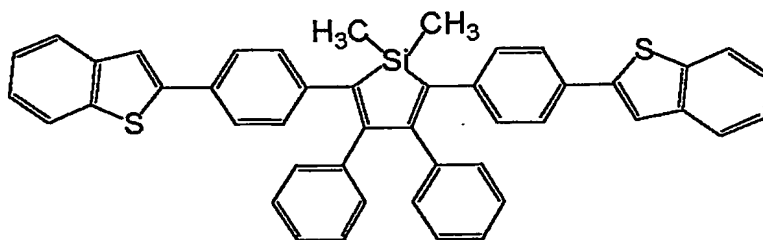
#### 【0120】

【化 49】

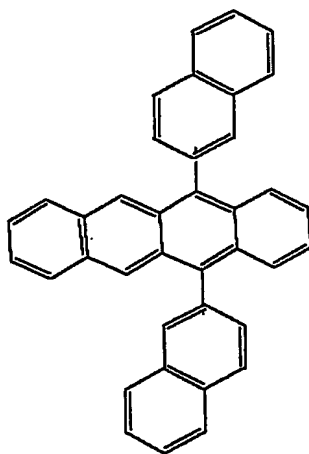
比較化合物 No. 1



比較化合物 No. 2



比較化合物 No. 3



【0121】



【表 1】

例 No.	例示化合物 No.	初期		耐久		
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	初期輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	100 時間後 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
実施例 1	1	10	3800	10.0	3500	3300
2	5	10	4500	10.0	4100	3800
3	7	10	3500	10.0	3300	3200
4	10	10	2900	10.0	2700	2500
5	13	10	3800	10.0	3500	3400
6	16	10	2400	10.0	2200	1900
7	18	10	2400	10.0	2300	2200
8	21	10	3600	10.0	3500	3300
9	24	10	2700	10.0	2600	2200
10	27	10	2300	10.0	2100	2000
比較例 1	比較 1	10	850	10.0	800	550
2	比較 2	10	700	10.0	650	250
3	比較 3	10	400	10.0	350	100

## 【0122】

<実施例 11>

図 3 に示す構造の素子を作成した。

## 【0123】

実施例 1 と同様に、透明導電性支持基板上にホール輸送層 5 を形成した。

## 【0124】

さらに例示化合物 No. 3 で示されるスピロ化合物を真空蒸着法により 20 nm の膜厚で成膜し、発光層 3 を形成した。蒸着時の真空度は  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度は 0.2 ~ 0.3 nm/sec の条件で成膜した。

## 【0125】

さらにアルミニウムトリスキノリノールを真空蒸着法により 40 nm の膜厚で成膜し、電子輸送層 6 を形成した。蒸着時の真空度は  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度は 0.2 ~ 0.3 nm/sec の条件で成膜した。

## 【0126】

次に、実施例 1 と同様にして陰極 4 を形成した後に封止した。

## 【0127】

この様にして得られた素子に、ITO電極（陽極2）を正極、Al-Li電極（陰極4）を負極にして、8Vの直流電圧を印加すると $12.0\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で電流が素子に流れ、 $6700\text{ cd/m}^2$ の輝度で青色の発光が観測された。

#### 【0128】

さらに、電流密度を $10.0\text{ mA/cm}^2$ に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度 $5500\text{ cd/m}^2$ から100時間後 $5200\text{ cd/m}^2$ と輝度劣化は小さかった。

#### 【0129】

##### <実施例12～20>

例示化合物No. 3に代えて、表2に示す例示化合物を用いた他は実施例11と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0130】

##### <比較例4～6>

例示化合物No. 3に代えて、比較化合物No. 1～3を用いた他は実施例11と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0131】

【表 2】

例 No.	例示化合物 No.	初期		耐久		
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	初期輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	100 時間後 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
実施例 11	3	8	6700	10.0	5500	5200
12	6	8	6500	10.0	5200	4800
13	8	8	7300	10.0	6000	5700
14	11	8	5200	10.0	4400	4100
15	15	8	3900	10.0	3600	3400
16	19	8	5100	10.0	4200	4000
17	23	8	5600	10.0	4600	4300
18	25	8	3600	10.0	2700	2500
19	26	8	3800	10.0	2900	2600
20	28	8	5200	10.0	4100	3800
比較例 4	比較 1	8	800	10.0	770	450
5	比較 2	8	500	10.0	400	150
6	比較 3	8	1200	10.0	900	300

## 【0132】

＜実施例 21＞

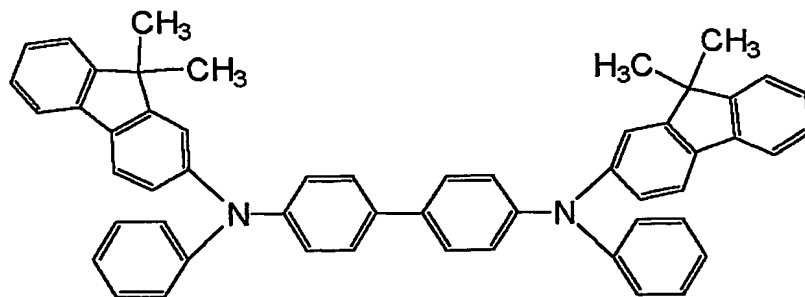
図 3 に示す構造の素子を作成した。

## 【0133】

実施例 1 と同様な透明導電性支持基板上に、下記構造式で示される化合物のクロロホルム溶液をスピンコート法により 20 nm の膜厚で成膜し、ホール輸送層 5 を形成した。

## 【0134】

## 【化 50】



## 【0135】

さらに例示化合物 No. 7 で示されるスピロ化合物および例示化合物 No. F

L-1で示されるフルオレン化合物（重量比100：1）を真空蒸着法により20 nmの膜厚で成膜し、発光層3を形成した。蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度は0.2～0.3 nm/secの条件で成膜した。

【0136】

さらにアルミニウムトリスキノリノールを真空蒸着法により40 nmの膜厚で成膜し、電子輸送層6を形成した。蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度は0.2～0.3 nm/secの条件で成膜した。

【0137】

次に、実施例1と同様にして陰極4を形成した後に封止した。

【0138】

この様にして得られた素子に、ITO電極（陽極2）を正極、Al-Li電極（陰極4）を負極にして、8 Vの直流電圧を印加すると13.5 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電流が素子に流れ、16000 cd/m<sup>2</sup>の輝度で青色の発光が観測された。

【0139】

さらに、電流密度を10.0 mA/cm<sup>2</sup>に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度12000 cd/m<sup>2</sup>から100時間後9000 cd/m<sup>2</sup>と輝度劣化は小さかった。

【0140】

<実施例22～53>

例示フルオレン化合物No. FL-1に代えて、表3に示す例示フルオレン化合物を用いた他は実施例21と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。

【0141】

<比較例7～9>

例示化合物No. 7に代えて、比較化合物No. 1～3を用いた他は実施例21と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。

【0142】

【表 3】

例 No.	例示化合物 No.	例示フォリン化合物 No.	初期		耐久		
			印加電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	初期輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	100 時間後 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
実施例 21	7	FL-1	8	16000	10.0	12000	9000
22	7	FL-2	8	15000	10.0	12000	8000
23	7	FL-3	8	17000	10.0	14000	10000
24	7	FL-4	8	12000	10.0	8500	7000
25	7	FL-5	8	9000	10.0	7000	6000
26	7	FL-6	8	19000	10.0	14000	11000
27	7	FL-7	8	20000	10.0	14000	12000
28	7	FL-9	8	22000	10.0	17000	13000
29	7	FL-10	8	21000	10.0	16000	13000
30	7	FL-12	8	17000	10.0	11000	8500
31	7	FL-13	8	13000	10.0	10000	7000
32	7	FL-14	8	18000	10.0	16000	14000
33	7	FL-15	8	19000	10.0	16000	14000
34	7	FL-18	8	19000	10.0	17000	15000
35	7	FL-21	8	23000	10.0	19000	16000
36	7	FL-24	8	24000	10.0	19000	17000
37	7	FL-26	8	9500	10.0	8000	6000
38	7	FL-27	8	17000	10.0	13000	11000
39	7	FL-28	8	10000	10.0	8000	6500
40	7	FL-29	8	8000	10.0	7000	6000
41	7	FL-30	8	9500	10.0	8000	6500
42	7	FL-31	8	12000	10.0	10000	7000
43	7	FL-32	8	23000	10.0	18000	15000
44	7	FL-33	8	23000	10.0	17000	14000
45	7	FL-36	8	25000	10.0	19000	16000
46	7	FL-37	8	25000	10.0	18000	15000
47	7	FL-38	8	20000	10.0	17000	14000
48	7	FL-39	8	24000	10.0	19000	16000
49	7	FL-41	8	26000	10.0	20000	16000
50	7	FL-42	8	26000	10.0	21000	17000
51	7	FL-44	8	15000	10.0	12000	9500
52	7	FL-45	8	12000	10.0	9000	7500
53	7	FL-46	8	13000	10.0	11000	7000
比較例 7	比較 1	FL-1	8	3000	10.0	2500	900
8	比較 2	FL-1	8	2000	10.0	1500	200
9	比較 3	FL-1	8	4500	10.0	3500	600

【0143】

## &lt;実施例 54&gt;

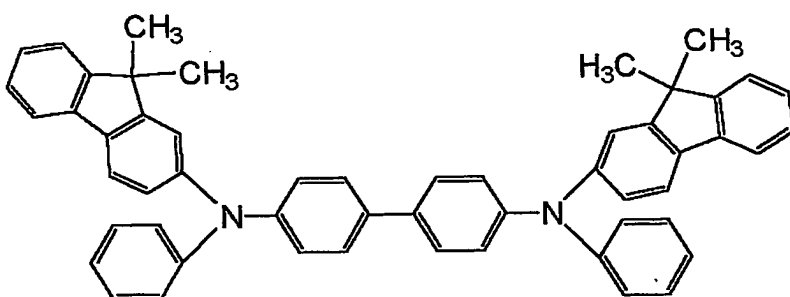
図 3 に示す構造の素子を作成した。

## 【0144】

実施例 1 と同様な透明導電性支持基板の上に、下記構造式で示される化合物のクロロホルム溶液をスピコート法により 20 nm の膜厚で成膜し、ホール輸送層 5 を形成した。

## 【0145】

## 【化 51】

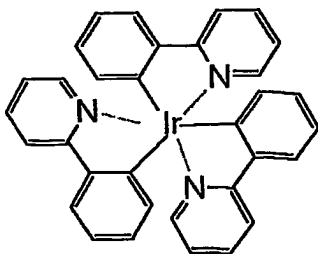


## 【0146】

さらに例示化合物 No. 2 で示されるスピロ化合物および下記構造式で示される化合物（重量比 100 : 5）を真空蒸着法により 20 nm の膜厚で成膜し、発光層 3 を形成した。蒸着時の真空度は  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度は 0.2 ~ 0.3 nm/sec の条件で成膜した。

## 【0147】

## 【化 52】



## 【0148】

さらにバソフェナントロリン (BPhen) を真空蒸着法により 40 nm の膜厚で成膜し、電子輸送層 6 を形成した。蒸着時の真空度は  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度は 0.2 ~ 0.3 nm/sec の条件で成膜した。

## 【0149】

次に、実施例1と同様にして陰極4を形成した後に封止した。

## 【0150】

この様にして得られた素子に、ITO電極（陽極2）を正極、Al-Li電極（陰極4）を負極にして、8Vの直流電圧を印加すると $10.5\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で電流が素子に流れ、 $9000\text{ cd/m}^2$ の輝度で緑色の発光が観測された。

## 【0151】

さらに、電流密度を $7.0\text{ mA/cm}^2$ に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度 $7500\text{ cd/m}^2$ から100時間後 $6500\text{ cd/m}^2$ と輝度劣化は小さかった。

## 【0152】

## &lt;実施例55～63&gt;

例示化合物No. 2に代えて、表4に示す例示化合物を用いた他は実施例54と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表4に示す。

## 【0153】

## &lt;比較例10～12&gt;

例示化合物No. 2に代えて、比較化合物No. 1～3を用いた他は実施例54と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表4に示す。

## 【0154】

【表 4】

例 No.	例示化合物 No.	初期		耐久		
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	初期輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	100時間後 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
実施例 54	2	8	9000	7.0	7500	6500
55	4	8	9500	7.0	8000	6500
56	6	8	7000	7.0	6000	5000
57	12	8	8000	7.0	6000	5500
58	14	8	14000	7.0	11000	9000
59	15	8	10000	7.0	9000	7500
60	20	8	10000	7.0	8000	7000
61	22	8	9500	7.0	8000	7500
62	29	8	15000	7.0	13000	10000
63	30	8	8500	7.0	8000	7000
比較例 10	比較 1	8	1300	7.0	900	300
11	比較 2	8	1000	7.0	900	100
12	比較 3	8	2500	7.0	2000	700

## 【0155】

## &lt;実施例 64&gt;

図 1 に示す構造の素子を作成した。

## 【0156】

実施例 1 と同様な透明導電性支持基板上に、例示化合物 No. 1 で示されるスピロ化合物を 0.050 g およびポリ-N-ビニルカルバゾール（重量平均分子量=63,000）1.00 g をクロロホルム 80 ml に溶解した溶液をスピンコート法（回転数=2000 rpm）により 120 nm の膜厚に成膜し、有機層（発光層 3）を形成した。

## 【0157】

次に、実施例 1 と同様にして陰極 4 を形成した後に封止した。

## 【0158】

この様にして得られた素子に、ITO 電極（陽極 2）を正極、Al-Li 電極（陰極 4）を負極にして、10 V の直流電圧を印加すると 8.0 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で電流が素子に流れ、1900 cd/m<sup>2</sup> の輝度で青色の発光が観測された。



## 【0159】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を  $5.0 \text{ mA/cm}^2$  に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度  $1000 \text{ cd/m}^2$  から 100 時間後  $850 \text{ cd/m}^2$  と輝度劣化は小さかった。

## 【0160】

## &lt;実施例 65～68&gt;

例示化合物 No. 1 に代えて、表 5 に示す例示化合物を用いた他は実施例 64 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 5 に示す。

## 【0161】

## &lt;比較例 13～15&gt;

例示化合物 No. 1 に代えて、比較化合物 No. 1～3 を用いた他は実施例 64 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 5 に示す。

## 【0162】

【表 5】

例 No.	例示化合物 No.	初期		耐久		
		印加電圧 (V)	輝度 ( $\text{cd/m}^2$ )	電流密度 ( $\text{mA/cm}^2$ )	初期輝度 ( $\text{cd/m}^2$ )	100 時間後 輝度 ( $\text{cd/m}^2$ )
実施例 64	1	10	1900	5.0	1000	850
65	7	10	2500	5.0	1600	1400
66	19	10	1400	5.0	1000	800
67	20	10	1800	5.0	1400	1300
68	24	10	1900	5.0	1200	950
比較例 13	比較 1	10	300	5.0	200	発光せず
14	比較 2	10	200	5.0	150	発光せず
15	比較 3	10	550	5.0	400	50

## 【0163】

## 【発明の効果】

以上説明のように、一般式 [I] または一般式 [II] で示されるスピロ化合物を用いた有機発光素子は、低い印加電圧で高輝度な発光が得られ、耐久性にも優れている。特に本発明のスピロ化合物を含有する有機層は、電子輸送層として優れ、かつ発光層としても優れている。

## 【0164】

さらに、素子の作成も真空蒸着あるいはキャスト法等を用いて作成可能であり、比較的安価で大面積の素子を容易に作成できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

## 【図2】

本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

## 【図3】

本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

## 【図4】

本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

## 【図5】

本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

## 【図6】

本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

## 【符号の説明】

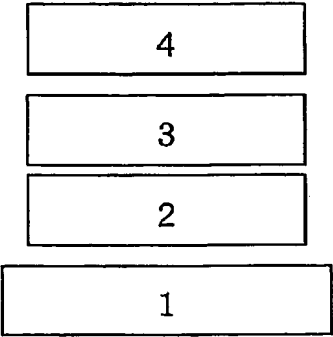
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 ホール注入層
- 8 ホール／エキシトンブロッキング層

}

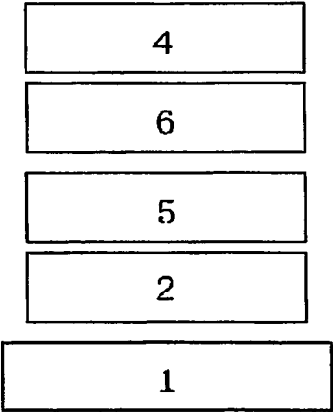
【書類名】

図面

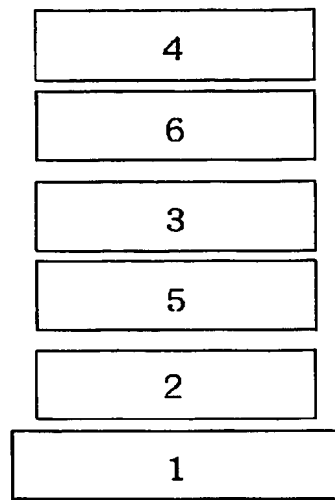
【図 1】



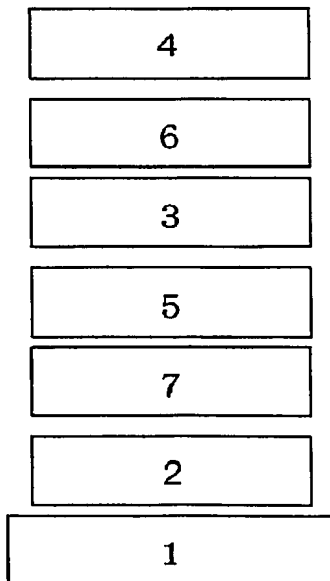
【図 2】



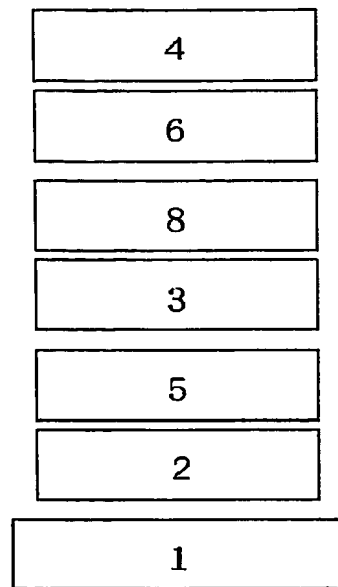
【図 3】



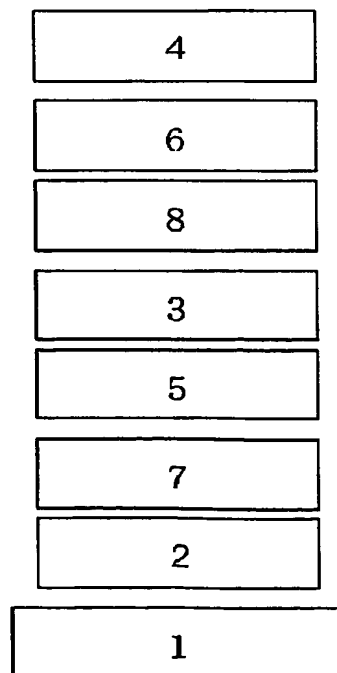
【図 4】



【図 5】



【図 6】



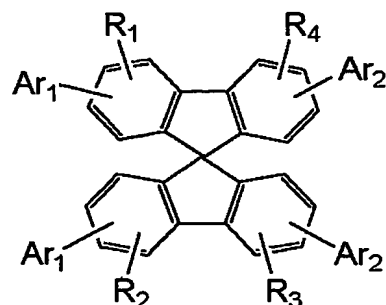
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規なスピロ化合物を提供し、このスピロ化合物を用いて、極めて高効率で、高輝度な光出力を有し、極めて耐久性のある有機発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式 [I] で示されるスピロ化合物。

【化1】



[I]

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、同じであっても異なってもよい。Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>は、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

【選択図】 なし

特願 2002-246601

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キヤノン株式会社